THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

(Mention Sciences)

par

Takeshi OKADA

.....

Première Thèse

ETUDE DE LA DIFFUSION DU FER RADIOACTIF DANS SES ALLIAGES BINAIRES AVEC LES METAUX DE TRANSITION NICKEL ET COBALT

.....

Deuxième Thèse

Propositions données par la Faculté

.....

Soutenues le 19 Mars 1966 devant la Commission d'Examen

MM. A. MICHEL, Président

P. LACOMBE, J. TALBOT } Examinateurs

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

(Mention Sciences)

par

Takeshi OKADA

.....

Première Thèse

ETUDE DE LA DIFFUSION DU FER RADIOACTIF DANS SES ALLIAGES BINAIRES AVEC LES METAUX DE TRANSITION NICKEL ET COBALT

.....

Deuxième Thèse

Propositions données par la Faculté

.....

Soutenues le 19 Mars 1966 devant la Commission d'Examen

MM. A. MICHEL, Président
P. LACOMBE } Examinateurs
J. TALBOT }

UNIVERSITE DE PARIS
FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

Janvier 1966

PROFESSEURS

Le Doyen ..... M. ZAMANSKY

PRENANT	T	Anatomie & histologie comparée
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
PREVOST	T	Chimie organique
WYART	T	Minéralogie & cristallographie
TEISSIER	T	Zoologie
AUGER	T	Physique quantique & relativité
MONNIER	T	Physiologie générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique E N S
CARTAN	T	Mathématiques E N S
LAFFITTE	T	Chimie générale
	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du globe
Mlle COUSIN	T	Biologie animale SPCN
CHRETIEN	T	Chimie minérale
BOCQUET	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique E N S
EPHRUSSI	T	Génétique
GAUTHERET	T	Biologie végétale CPEM
LUCAS R.		Recherches physiques
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire
MORAND	T	Physique enseignement
SOLEILLET	T	Physique CPEM
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides
DRACH	T	Zoologie
QUENEY	T	Météorologie & dynamique de l'atmosphère
GALLIEN	T	Embryologie
EICHHORN	T	Botanique
DE CUGNAC	T	Biologie végétale SPCN
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique
THELLIER	T	Physique du globe
PONCIN	T	Mécanique générale
DUBREIL	T	Arithmétique & théorie des nombres
QUELET	T	Chimie organique
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
JUNG	T	Géologie
TRILLAT	T	Microscopie & diffraction électronique
WIEMANN	T	Chimie organique & structurale
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T	Théorie physique
AMIEL	T	Chimie générale
HOCART	T	Minérallogie & cristallographie
J.P MATHIEU	T	Physique optique
COUTEAUX	T	Cytologie
CHOQUET	T	Théorie des fonctions & topologie
FELDMANN	T	Biologie végétale marine
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des probabilités & physique mathématiques
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel & intégral
CHOUARD	T	Physiologie végétale
MALAVARD	T	Aviation (technique aéronautique)
BRELOT	T	Analyse supérieure
NORMANT	T	Synthèse organique
BENARD	T	Chimie appliquée
DUGUE	T	Statistique mathématique
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
ULRICH	T	Physiologie végétale appliquée
KIRRMANN	T	Théories chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie
DEVILLERS	T	Anatomie & histologie comparées
EHRESMANN	T	Topologie algébrique
FRANÇON	T	Physique SPCN
GLANGEAUD	T	Géographie physique, géologie dynamique
DODEMENT	T	Mathématiques MGP
PISOT	T	Technique mathématique de la physique
ROCH	T	Géologie
SCHATZMANN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Géologie générale
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique M G P
ROUTHIER	T	Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T	Physique théorique
DIXMIER	T	Mathématiques M P C
SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	Electrotechnique
BRUSSET	T	Chimie systématique
LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies
Mme CHAIX	T	Chimie biologique
Mme HUREL PY	T	Biologie végétale CPEM
PANNETIER	T	Chimie générale I
BRUN	T	Mécanique des fluides I
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (Agrégation)
Mme LELONG	T	Mathématiques II E N S
BELLAIR	T	Géologie S P C N

COTTE	T	Physique électricité
DUBOIS J.E	T	Chimie organique physique
LAMOTTE	T	Zoologie E N S
OLMER	T	Energétique générale
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie physique
BROSSEL	T	Physique atomique
BUSER	T	Physiologie comparée
CAMUS	T	Physiologie végétale
CURIEN	T	Minéralogie & cristallographie
POSSOMPES	T	Zoologie
PULLMANN	T	Chimie quantique
TEILLAC	T	Physique nucléaire & radio-activité
VILLE	T	Econométrie
WILLEMART	T	Chimie CPEM
FREYMANN	T	Recherches physiques
ROLLET	T	Chimie minérale
Mlle JOSIEN	T	Chimie SPCN
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique & théorie des groupes
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides
LUCAS G.	T	Géologie
ALLARD	T	Chimie physique
BERTHELOT	T	Physique des particules fondamentales
BRICARD	T	Météorologie
Mme ALBE FESSARD	T	Psycho-physiologie
M. JULIA	T	Etude des molécules naturelles complexes
MAGAT	T	Physico-chimie des rayonnements
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie
MONOD	T	Chimie du métabolisme
DE POSSEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
CHATELET	T	Chimie CPEM
MATTLER	T	Physique SPCN
BOUISSIERES	T	Radiochimie
Mme COUTURE	T	Thermodynamique & mécanique physique
FRANC	T	Biologie animale CPEM
SCHNELL	T	Botanique tropicale
STOLKOWSKI	T	Physiologie générale
ACHER	T	Chimie biologique
BAUDOIN	T	Biologie animale CPEM
BEAUMONT		Biologie animale SPCN
BLAMONT		Géophysique ionosphère
BOUREAU	T	Botanique
CURIE D.		Physique MGP
DURAND DELGA	T	Géologie
HELLER	T	Physiologie végétale
TORTRAT	T	Calcul des probabilités
CAILLEUX	T	Géologie SPCN
MAGNAN		Physique électricité
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire
Mlle FOURCROY		Biologie végétale SPCN
Mme CHOQUET BRUHAT		Mécanique analytique & mécanique céleste
Mlle VEIL	T	Physiologie générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique & expérim.
CABANNES	T	Mécanique générale
CAIRE	T	Géographie physique & géologie dynamique
COMOLET		Mécanique des fluides
DELLOUE	T	Physique de l'exosphère
HOUILLON		Biologie animale CPEM
OLIVIER		Anthropologie
SAMUEL	T	Mathématiques (ENS Jeunes filles)
THIRY	T	Mécanique céleste
ABELES	T	Physique SPCN
AMAT	T	Thermodynamique
AUBOIN	T	Géologie
Mme BENOIT-GUEUTAL	T	Physique nucléaire & radio-activité
BOUGIS	T	Biologie végétale marine Villefranche s/Mer
RIGAUDY	T	Chimie SPCN
COLLONGUES		Chimie CPEM
DUBERT		Biochimie
NOZIERES		Physique générale
CADIOT		Chimie organique
IVANOFF		Océanographie physique
FRANÇOIS		Zoologie
TALBOT		Génie chimique
Mme NOUGAREDE		Botanique
BRUHAT	T	Mathématique MPC
FOURNET		Electricité générale
DEHEUVELS	T	Mathématiques propédeutique
FURON	T	Géologie SPCN
Mme GANS	T	Génétique
GENEVES		Biologie végétale CPEM
HUPE	T	Pétrographie
HOLLANDE	T	Biologie générale
LIONS	T	Analyse numérique
MAITTE	T	Chimie organique
NICOLAS		Géologie appliquée
PANIGEL		Biologie générale
RAVIER	T	Pétrographie
MOREL F.	T	Physiologie comparée
ROSEAU	T	Mécanique théorique des fluides
ROUBINE		Electronique E S E
SILBER	T	Chimie CPEM
UEBERSFELD	T	Electronique
	T	Théories physiques
HERVE	T	Mathématiques
Mme PECKER-WIMEL	T	Astrophysique
BALKANSKI		Physique M P C
LE CORRE	T	Electricité
NATAF	T	Physique nucléaire & radio-activité
ECHALIER		Biologie animale CPEM
BARRAUD	T	Physique CPEM
DARS		Géologie structurale & appliquée
CAMEFORT	T	Botanique (agrégation)
VICHNIEWSKY	T	Mécanique industrielle
SIGWALT	T	Chimie SPCN
BLAQUIERE		Electronique
BARUCH		Physique propédeutique
ARNOUS	T	Physique théorique
SLONIMSKI		Génétique
MALLIAVIN	T	Mathématiques propédeutique
GAUDEMAR		Chimie propédeutique

BROUSSE	T	Mécanique théorique
ROSCH	T	Astronomie
GUY	T	Physique expérimentale
LAZARD		Mathématiques MPC
MOREL P.		Physique MPC
ARSAC		Programmation
LEFEBVRE		Chimie MPC
BOK		Physique propédeutique
CHAPEVILLE		Biochimie
BENOIT		Physique CPEM
RIO		Chimie CPEM
JAUZEIN		Géologie ENS
PREVOST G.		Biologie végétale CPEM
FAVARD P.		Biologie animale CPEM
Mme CHARNIAUX -COTTON		Evolution des êtres organisés
Mlle FICINI		Chimie CPEM
LEQUEUX		Astronomie
COHEN TANNOUDJI		Physique atomique
TAVERNIER		Physique CPEM
DURAND Michel		Biologie animale SPCN
PASCAUD		Physiologie
Mme PETIT		Biologie animale CPEM
CAGNAC		Physique agrégation
FALK-VAIRANT		Physique nucléaire
KRASNER	T	Mathématiques
BENZECRI	T	Statistiques
VINH MAU		Physique M G P
DUQUESNES		Physique CPEM
SCHUTZEN-BERGER		Programmation
TREMILLON		Chimie MPC
FAYARD		Chimie MPC
BUVET		Chime CPEM
AUTHIER		Physique MPC
PICINBONO	T	Physique CPEM
BONNEFILLE		Electrotechnique
Mme PUISEUX DAO		Biologie végétale

LE SECRETAIRE GENERAL ..... R. POULLAIN

UNIV. LEIDEN BIBL.

UNIVERSITE DE PARIS
FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

Janvier 1966

PROFESSEURS

MANGENOT G.	T	Biologie végétale
JACQUINOT P.	T	Optique
GUINIER A.	T	Electricité & physique des solides
GRIVET P.	T	Electronique
BLANC-LAPIERRE A.	T	Accélérateur linéaire
L'HERITIER P.	T	Génétique des virus
LEMEE G.	T	Ecologie végétale
MOYSE A.	T	Physiologie végétale
DODE M.	T	Chimie thermodynamique
DENY J.	T	Mathématiques
RIVIERE A.	T	Géologie générale & sédimentologie
MICHEL A.	T	Chimie minérale
MAY R.	T	Anatomie comparée
DELANGE H.	T	Mathématiques
CHAPELLE J.	T	Physique expérimentale
LACOMBE P.	T	Métallurgie
BENOIT P.	T	Physiologie générale
GUINOCHET J.	T	Biologie végétale SPCN
NERON A.	T	Mathématiques
NOZERAN R.	T	Botanique approfondie
CASTAING R.	T	Thermodynamique
ELLENBERGER F.	T	Géologie structurale
LEDERER E.	T	Chimie biologique
RIZET J.	T	Génétique
LENDER T.	T	Biologie animale SPCN
POITOU G.	T	Mathématiques
FREON P.	T	Chimie organique
TONNELAT	T	Biologie physico-chimique
BRUNN Jan	T	Géologie historique
JEAN M.	T	Physique nucléaire
BERGERARD J.	T	Zoologie
ROGER J.	T	Paléontologie
LEFORT M.	T	Chimie nucléaire
LAGARRIGUE A.	T	Physique des hautes énergies
JULLIEN J.	T	Chimie structurale organique
ARNULF A.	T	Optique
ROUAULT M.	T	Diffraction électronique
MARECHAL A.	T	Optique théorique et appliquée
MAZET R.	T	Mécanique générale
DAVID Serge	T	Chimie agrégation
GUERIN H.	T	Chimie des gaz et des combustibles
LESIEUR L.	T	Mathématiques MPC et algèbre
KOURGANOFF	T	Astronomie
ARNOULT P.	T	Physique électronique
KAHANE J.P	T	Mathématiques
BROCHARD J.	T	Physique propédeutique
Mme ROIZEN	T	Physique C P E M
BERTEIN F.	T	Electronique
MALGRANGE B.	T	Mathématiques
CORABOEUF E.	T	Physiologie animale
FRIEDEL J.	T	Physique des solides
CHEVAUGEON J.	T	Cryptogamie
MEYER P.	T	Physique théorique & atomique
LEHMANN P.	T	Accélérateur linéaire
CHABBAL R.	T	Physique propédeutique
DELCROIX J.M.	T	Physique des plasmas
CERF J.	T	Mathématiques
D'ESPAGNAT B.	T	Physique théorique
SCHAEFFER P.	T	Microbiologie
DE GENNES P.	T	Physique des solides
Mme MARTY N.		Physique propédeutique
GOURDIN M.		Physique théorique
PEREZ-Y-JORBA		Physique propédeutique
GORENFLOT E.		Biologie végétale SPCN
RIOU M.		Physique nucléaire
BROUSSE R.		Géologie S P C N
LIORET C.		Physiologie végétale
CLAUSER H.		Chimie biologique
JANCOVICI B.		Physique atomique
LURCAT J.		Physique prnpédeutique
LE BERRE J.		Entomologie
LAVOREL J.		Biophysique
PERIO P.		Physique propédeutique
FETIZON M.		Stéréochimie
CHEMLA M.		Chimie des isotopes
MAZIERES C.		Chimie SPCN
VILKAS M.		Chimie C P E M
BLANDIN A.		Physique des solides
BRUN G.		Génétique
MERCOUROFF		Physique agrégation
ANDRE J.		Microscopie électronique
CHEVALLIER F.		Physiologie animale
Mlle MARCOU		Biologie cellulaire C P E M
BOURDU R.		Physiologie végétale
BERKALOFF A.		Biologie animale CPEM
Mlle LEFORT M.		Biologie cellulaire CPEM
Mme LAMBERT		Physique C P E M
BIZOT J.C		Physique M P C
GUIRAUD J.P		Mécanique
LABOUESSE B.		Chimie SPCN

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués au Centre de Recherches Métallurgiques de l'Ecole des Mines de Paris, que dirige M. le Professeur P. LACOMBE, Professeur à la Faculté des Sciences d'Orsay et à l'Ecole des Mines de Paris. Je le remercie tout particulièrement de m'avoir accueilli dans son laboratoire et d'avoir dirigé mon travail.

J'adresse mes très sincères remerciements à M. le Professeur A. MICHEL, pour l'honneur qu'il m' a fait en acceptant de présider le jury de thèse. J'exprime aussi toute ma reconnaissance à M. le Professeur J. TALBOT qui a accepté de se joindre au jury.

Qu'il me soit permis de remercier M. P. DESMARESCAUX, qui a guidé le début de mes expériences en me donnant une aide précieuse, ainsi que M. P. GUIRALDENQ et M. M. AUCOUTURIER qui m'ont prodigué leurs encouragements et leurs conseils et m'ont initié aux techniques délicates des radiotraceurs.

Je ne puis nommer ici toutes les personnes qui m'ont aidé et rendu service, mais je tiens à les remercier et à dire combien j'ai apprécié la façon dont j'ai été accueilli dans ce laboratoire.

Le laboratoire de métallurgie de l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires qui est sous la responsabilité de M. G. CIZERON a aimablement mis ses ressources à ma disposition pour élaborer les échantillons et les examiner et je tiens à remercier les membres de ce laboratoire.

J'exprime ma reconnaissance à l'Association pour l'Organisation des Stages de Techniciens Etrangers dans l'Industrie Française (A.S.T.E.F.), à "Atomic Energy Bureau, The Science and Technology Agency, Japanese Government" et à Kobe Steel, Ltd., qui par leur appui materiel ont rendu possible mon séjour à Paris.

Je tiens aussi à remercier M. le Professeur honoraire de l'Université d'Osaka, T. ASADA, M. le Professeur de l'Université de Kyoto, J. TAKAMURA, M. le Professeur de l'Université de Tohoku, K. HIRANO, M. le Directeur Z. TAKAO, MM. G. SUGANO et H. HIRANO de Kobe Steel, Ltd., qui m'ont conseillé et dirigé pour les expériences complémentaires à mon retour de Paris.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

Chapitre 1. GENERALITES SUR LES PHENOMENES DE DIFFUSION DANS LES ALLIAGES

1.1. Influence de la concentration sur la diffusion p.11
1.2. Influence de la transformation α-γ sur la diffusion p.12
1.3. Influence de la transformation magnétique sur la diffusion p.13
1.4. Influence de la transformation ordre-désordre sur la diffusion p.13

Chapitre 2. METHODES EXPERIMENTALES

2.1. Préparation des échantillons d'alliages p.13
2.2. Dépôt du fer radioactif p.14
2.3. Réalisation des recuits de diffusion p.14
2.4. Principe de la méthode de mesure de diffusion p.15
2.5. Evaluation des erreurs p.16

Chapitre 3. MESURE DE DIFFUSION DANS LES ALLIAGES Fe-Ni

3.1. Structure des alliages Fe-Ni p.19
3.2. Diffusion apparente p.19
3.3. Observation de la diffusion intergranulaire p.26

Chapitre 4. MESURE DE DIFFUSION DANS LES ALLIAGES Fe-Co

4.1. Structure des alliages Fe-Co p.29
4.2. Diffusion apparente p.29
4.3. Observation de la diffusion intergranulaire p.36

CONCLUSIONS GENERALES p.38

BIBLIOGRAPHIE p.39

Etude de la diffusion du fer radioactif dans ses alliages binaires avec les métaux de transition nickel et cobalt

Par Takeshi OKADA

INTRODUCTION

L'étude de la diffusion dans les métaux peut s'effectuer facilement et aussi avec quelques précision, à l'aide des radioisotopes. Les études récentes sur la diffusion dans les alliages binaires ont non seulement montré l'influence de la concentration sur la diffusion mais aussi l'influence de différentes transformations qui apparaissent pour certaines concentrations par exemple les transformations allotropiques α-γ, la transformation magnétique et la transformation ordre-désordre.

Nous avons choisi, pour étudier les mêmes phénomènes, les alliages Fe-Ni et Fe-Co comme alliages binaires parceque Fe, Ni et Co font une série continue de solutions solides de structure cubique à faces centrées dans un domaine de températures assez large pour étudier facilement la variation de la diffusion avec la concentration et de plus ces alliages présentent toutes les transformations possibles.

L'étude est divisée en quatre chapitres. Le premier est consacré aux généralités sur la diffusion dans les alliages au point de vue de l'influence de la transformation α-γ, de la transformation magnétique et de la transformation ordre-désordre. Il se termine par une critique générale des différents résultats trouvés dans la littérature.

Le second concerne les méthodes expérimentales. Le troisième traite de la détermination de la diffusion dans les alliages Fe-Ni et de la mise en évidence de la diffusion intergranulaire. Le quatrième traite du même sujet pour les alliages Fe-Co.

CHAPITRE 1

GENERALITES SUR LES PHENOMENES DE DIFFUSION DANS LES ALLIAGES

1.1. Influence de la concentration sur la diffusion

Il existe de nombreuses publications donnant les résultats expérimentaux et théoriques sur l'autodiffusion dans les alliages binaires constitués par une solution solide continue. D'après LIEMPT (1), l'énergie d'activation de la diffusion doit être proportionelle à la température de fusion et les coefficients de diffusion varient uniformément avec la concentration dans les alliages binaires ne présentant pas de composé intermédiaire. NEIMAN et SHINYAEV (2) ont mesuré les coefficients de diffusion du Fe dans les alliages Fe-Ni à 1055°, 1106° et 1148° C. Ceux-ci augmentent continuellement depuis Fe jusqu'à Ni. L'énergie d'activation et le facteur de fréquence diminuent lentement depuis Fe jusqu'au Ni. Ce qui confirme la théorie de LIEMPT.

Mais les résultats récents sur la diffusion dans d'autres alliages comme Co et Ni dans Co-Ni (3), Cr-Ti (4), Ag dans Ag-Mg (5), Pb, Ti et Bi dans Pb-Tl (6) Ag et Au dans Ag-Au (7) et al., ont montré au contraire, que l'énergie d'activation de la diffusion varie en sens inverse, indépendamment de la température de fusion. Par exemple, HIRANO, AGARWALA, AVERBACH et COHEN (3) ont trouvé à propos des alliages Co-Ni dont la température de fusion est presque constante à toutes les concentrations, un maximum aigu de l'énergie d'activation aux environs de 25 % atomique de Ni et aussi un minimum vers 60-80 % atomique de Ni. MORTLOCK et TOMLIN (4) ont attribué la variation de l'énergie d'activation dans les alliages Cr-Ti à la disparition de l'association lacune-atome de chrome avec la concentration croissante en Cr et HAGEL et WESTBROCK (5) ont attribué dans les alliages Ag-Mg la diminution du parametre cristallin à l'augmentation de l'énergie d'activation. RESING et NACHTRIEB (6) ont trouvé dans les alliages Pb-Tl un maximum insignifiant des coefficients de diffusion vers 35 % atomique de Tl et un minimum accusé vers 75 % atomique de Tl pour toutes les températures. Ces auteurs en ont conclu que la théorie reliant la diffusion à la température de fusion n'est pas valable directement et que cette théorie ne peut être appliquée que si la variation du paramètre cristallin est idéale, c'est-à-dire ne s'écarte pas de la loi de Vegard.

L'expression reliant la température de fusion des alliages, T_m, à leur coefficient de diffusion, D, proposé par NACHTRIEB, PETIT et WEHRENBERG (8) est la suivante

$$D = A \exp\left(-B \frac{T_m}{T}\right)$$

T est la température de mesure du coefficient de diffusion et A et B sont des constantes. Ils ont montré un bon accord avec cette expression pour les alliages d'Ag. Dans le système Ag-Pd, T_m augmente et D_{Ag} diminue avec la concentration de Pd conformément à l'expression ci-dessus. Mais MALLARD, GARDNER, BASS et SLIFKIN (7) n'ont pas pu appliquer ces idées aux alliages Ag-Au. En effet tous les résultats sont en désaccord avec une loi des états correspondants qui exige une variation proportionelle de l'énergie d'activation avec la température de fusion dans les alliages binaires si le facteur de fréquence est constant.

En dehors de la température de fusion, d'autres facteurs qui ont été reliés à l'énergie d'activation ont été proposés tels que l'énergie de sublimation, L_s (9), la chaleur de fusion, L_f (10), la structure cristalline et la valence (11). LE CLAIRE (12) a indiqué à propos de l'autodiffusion dans un métal pur que l'énergie d'activation pour le déplacement d'une lacune Q_m est en rapport avec le module de cisaillement et l'énergie d'activation pour la formation d'une lacune Q_f est proportionnelle à L_s. Celui-là peut être expliqué par le produit du module de masse et du volume atomique qui sont proportionnels à T_m comme l'a montré LEIBFRIED (13). Donc l'énergie d'activation de la diffusion, Q, est

$$Q = Q_m + Q_f = K_1 T_m + K_2 L_s$$

K_1 et K_2 sont des constantes qui sont respectivement égales à 16,0 et à 0,27 dans le cas des métaux cubiques à faces centrées comme l'ont conclu TOTH et SEARCY (14) en comparant avec les résultats expérimentaux. Ils ont développé cette théorie dans le cas des alliages binaires A-B des métaux cubiques à faces centrées où il n'y a pas d'influence de l'ordre. L'énergie d'activation pour le déplacement d'une lacune peut être donnée par l'expression

$$Q_m^A = 16{,}0\,(X_A\, T_m^A + X_B\, T_m^B)$$

X_A et X_B sont la fraction de molécule-gramme de l'atome A et de l'atome B et T_m^A et T_m^B sont les températures de fusion d'A et de B respectivement. L'énergie d'activation pour la formation d'une lacune est

$$Q_f = 0{,}27\,(X_A\, L_S^A + X_B\, L_S^B - \triangle H_{mix})$$

L_S^A et L_S^B sont l'énergie de sublimation pour les métaux purs A et B respectivement et $\triangle H_{mix}$ est la chaleur de mélange. L'énergie d'activation pour la diffusion de A est la somme de Q_m^A et de Q_f.

1.2. Influence de la transformation α-γ sur la diffusion

La transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ provoque une diminution considérable de la valeur des coefficients d'autodiffusion en volume du fer, c'est-à-dire, $\frac{D\alpha}{D\gamma} = 10^2$ à 10^3. AUCOUTURIER, R DE CASTRO, LACOMBE (15) ont étudié l'autodiffusion du fer dans l'alliage Fe-2 % Mo, ce qui permet d'étudier des structures biphasées ($\alpha + \gamma$). Ces auteurs ont trouvé que les coefficients d'autodiffusion des alliages ($\alpha + \gamma$) sont intermédiaires entre ceux obtenus par extrapolation à partir de la phase γ et de la phase α à la même température, une loi de proportionnalité approximative pouvant être établie en fonction des quantités relatives des deux phases en présence. Un certain écart était constaté par rapport à cette loi, il y a un élargissement apparent du domaine de température où les deux phases coexistent, dû au retard de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ ou $\gamma \rightarrow \alpha$.

1.3. Influence de la transformation magnétique sur la diffusion

En ce qui concerne la transformation magnétique, l'étude de l'autodiffusion du fer (16), (17), (18) a montré que les coefficients de diffusion en dessous du point de Curie sont relativement plus faibles que ceux attendus de l'extrapolation des résultats à haute température pour le fer paramagnétique cubique centré. HIRANO et al. (3) ont trouvé la même influence dans leurs résultats sur les alliages Co-Ni, cubiques à faces centrées et ils ont aussi indiqué que l'énergie d'activation dans le domaine ferromagnétique à basse température est un peu plus grande que celle dans le domaine paramagnétique à haute température et la différence entre les deux diminue avec la concentration accusé de Ni, suivant la tendance de la température de Curie. Ces résultats sont interprétés par la théorie de l'ordre à courte distance de spin qui prédit une énergie additionnelle pour la formation des lacunes dans le domaine ferromagnétique.

1.4. Influence de la transformation ordre-désordre sur la diffusion

A propos de la transformation ordre-désordre, DOMIAN et AARONSON (19) ont étudié la diffusion de Ag dans les alliages Ag-Mg de teneur voisine de 50 % d'atomes d'argent qui ont la structure d'ordre de type CsCl jusqu'à la température de fusion. Ils ont trouvé que log D augmente linéairement et log D_0 et Q diminuent linéairement en fonction de l'écart à la concentration stoeichiométrique. KUPER, LAZARUS, MANNING et TOMIZUKA (20) ont montré une nette influence du degré d'ordre à longue distance aux températures inférieures au point critique et aussi une faible influence du degré d'ordre à courte distance aux températures supérieures au point critique sur la diffusion de Cu, Zn et Sb dans les alliages de Cu-47 ~48 % d'atomes de Zn, c'est-à-dire que l'énergie d'activation dans la structure ordonnée est supérieure à celle mesurée dans la structure désordonnée.

CHAPITRE 2

METHODES EXPERIMENTALES

2.1. Préparation des échantillons d'alliages

Nous avons preparé les échantillons par la méthode de frittage en ce qui concerne la plupart des alliages Fe-Ni et par la méthode de fusion dans le cas de tous les alliages Fe-Co et des alliages Fe-Ni à 60 % Ni et à 80 % Ni.

Les poudres que nous avons utilisées sont :

- Fe : J. OXLEY (USA), Grade C, Dimension 10 μm, Impureté 0,05-0,1 % en poids C.
- Ni : Mond carbonyl, Grade A, Dimension 4 - 7 μm
- Co : Société Hoboken à Bruxelles

Les échantillons frittés étaient préparés comme suit : le mélange des poudres est d'abord comprimé sous forme de disques de 2 cm de diamètre et de 0,5 cm d'épaisseur sous 3 tonnes/cm^2, c'est-à-dire au total sous 14,7 tonnes. Le comprimé est chauffé à 1000°C pendant 15 heures sous hydrogène, le comprimé est laminé à froid jusqu'à 0,25 cm d'épaisseur puis recuit à 1000°C pendant 15 heures sous hydrogène et la tôle est déformée légèrement et chauffée à 1300°C pendant au moins 12 heures en atmosphère d'hydrogène pur et sec pour faire grossir le grain.

Les echantillons fondus étaient élaborés comme suit : le mélange des poudres est comprimé, fondu dans un four de 0,5 litre sous vide de 0,1 μ Hg au moins et coulé en lingots de 1 cm × 3 cm × hauteur. Le lingot coulé est laminé à chaud aux environs de 1000°C jusqu'à l'épaisseur de 0,30 cm et sa sur face est abrasée. La tôle est recuite à 1000°C en atomosphère d'hydrogène pur et sec.

Ces tôles sont découpées aux dimensions de 0,5 cm × 1 cm × épaisseur comme pour l'échantillon de la diffusion. Nous donnons dans le tableau 1 la composition des différents échantillons utilisés.

Le tableau 1 nous montre que l'alliage est généralement assez pur, les alliages Fe-Ni étaient un peu contaminés par Ca et Si et les alliages Fe-Co ont un peu de Ni, Mg, Si et Ca à cause de la mauvaise pureté de la poudre initiale de Co.

Nous avons aussi vérifié les differentes transformations par mesure de la dilatation avec le "dilatomètre Chevenard" et les températures de transformation sont presque conformes au diagramme d'équilibre. La figure 1 présente quelques exemples de courbes de dilatation.

2.2. Dépôt du fer radioactif

Pour effectuer une expérience de diffusion, il faut déposer une couche d'isotope radioactif à la surface d'un échantillon par électrolyse. Nous avons utilisé une solution saturée d'oxalate d'ammonium dans l'eau distillée avec plusieurs gouttes d'une solution de $^{59}FeCl_3$ de manière à ce que la concentration en fer soit d'environ 0,5 mg/l. Nous avons effectué l'électrolyse dans la cellule. L'échantillon recouvert de papier adhésif sur les faces latérales et opposée est serré dans une pince qui est elle même protégée. La densité de courant d'électrolyse est de l'ordre de 1 A/cm², c'est-à-dire environ 0,5 A pour l'échantillon. Nous avons obtenu des dépôts très adhérents d'environ 0,1μ d'épaisseur avec une électrolyse de 15 minutes.

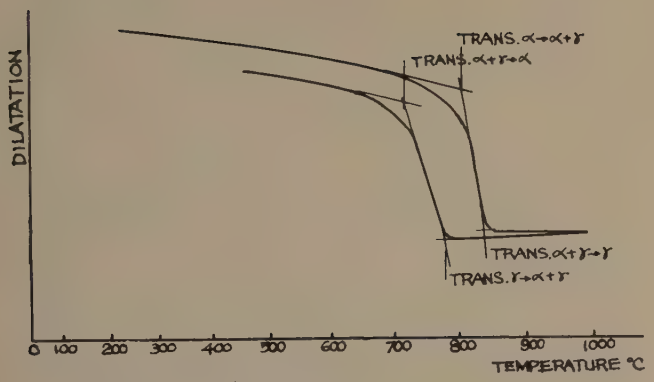
2.3. Réalisation des recuits de diffusion

Les essais ont été réalisés sous vide pour préciser la nature des phénomènes et éviter toute ambiguité sur la connaissance du temps de diffusion et la température de recuit. L'échantillon recouvert de fer radioactif est introduit dans un tube de silice fermé à une extrémité et relié à un autre compartiment par un petit orifice. Pour éliminer complètement les gaz, nous avons introduit des copeaux de zirconium dans la partie cylindrique restante puis isolé le zirconium par un second rétreint, relié l'ensemble constitué à une pompe à palettes, scellé le tube, maintenu celui-ci sous vide pendant 15 minutes, chauffé au rouge les copeaux de zirconium qui absorbent les dernières traces d'oxygène pouvant rester dans le tube et enfin isolé le compartiment contenant l'échantillon. Cette méthode permet d'éviter toute oxydation des échantillons et d'effectuer des recuits en atmosphère d'argon sous une pression choisie à l'avance dans le cas de la mesure de la diffusion à haute température (1150°C et 1200°C par exemple), pour éviter l'évaporation du fer radioactif de l'échantillon.

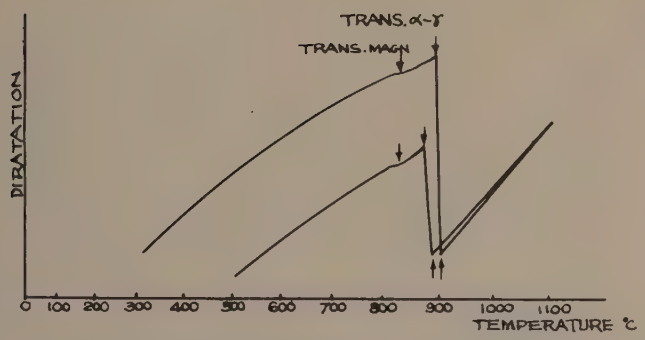
Tableau 1 Composition des alliages étudiés

	Analyse chimique				Analyse spectrale								
	Fe	Ni	Co	C	Si	Al	Cr	Ca	Mn	Cu	Co	Ni	Mg
1,5Ni	.....	1,62	.....	0,013	+	Tr	Tr	±	−	+	−	.....	Tr
2 Ni	.....	2,14	.....	0,016	Tr	Tr	−	±	−	−	Tr	.....	Tr
Fe_3Ni	.....	26,60	.....	0,012	Tr	Tr	−	±	−	Tr	Tr	.....	Tr
FeNi	.....	51,57	.....	0,011	+	Tr	−	Tr	−	Tr	Tr	.....	Tr
60Ni	39,72	60,43	.....	0,007	Tr	Tr	±	+	−	Tr	Tr	.....	Tr
$FeNi_3$	24,54	75,52	.....	0,007	Tr	−	−	+	−	Tr	−	.....	±
80Ni	19,79	80,23	.....	0,006	±	Tr	−	±	−	Tr	±	.....	±
7Co	.....	.....	7,65	0,009	Tr	Tr	−	±	−	Tr	.....	±	±
30Co	.....	.....	29,66	0,006	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....
50Co	48,09	.....	51,72	0,005	±	Tr	−	Tr	−	Tr	.....	+	+
70Co	30,15	.....	70,06	0,007	+	Tr	Tr	+	Tr	+	.....	+	+
90Co	9,54	.....	.....	0,009	+	Tr	−	+	Tr	+	.....	+	+

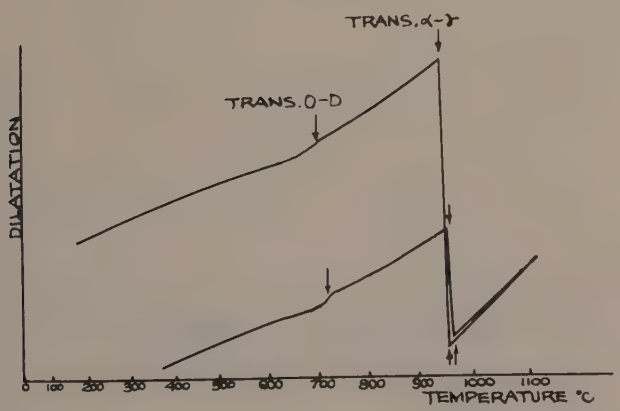
+ ; Existence
± ; Un peu d'existence
− ; Presque rien
Tr ; Trace



Alliage Fe-2, 14 % Ni. Vitesse 300°C/h.
Longueur 20mm



Alliage Fe-7, 65 % Co. Vitesse 150°C/h.
Longueur 24,3mm



Alliage Fe-51, 72 % Co. Vitesse 150°C/h.
Longueur 25mm

Fig. 1. Courbes de dilatation des alliages étudiés enregistrés dans un dilatomètre sous vide.

Pour les recuits de diffusion, nous avons utilisé plusieurs fours type Chevenard à fil dilatable dont la température est stable à moins de 1°C près, même pour des périodes très longues de recuit (50 jours par exemple). Les températures ont été mesurées à l'aide de couples thermoélectriques en chromel-alumel. Les tubes de silice sont alors introduits dans un four d'une façon telle que l'échantillon occupe un emplacement parfaitement défini par un repère de sorte que les températures de recuit sont connues à moins de 2°C près si l'écart dû à l'instabilité de la température est compté. L'erreur sur le temps de recuit est négligeable parce que l'échantillon est mis en température, chauffé très rapidement et après la fin du recuit de diffusion, trempé dans l'eau sans risque de rupture du tube protecteur de silice en raison de sa haute résistance au choc thermique.

2.4. Principe de la méthode de mesure de diffusion

Après le recuit de diffusion, il faut éliminer les isotopes du fer qui ont diffusé superficiellement sur les faces latérales et opposée à la surface de dépôt initial. Les échantillons sont abrasés sur les faces latérales et opposée d'environ 0,1 mm. Les mesures d'activité sont effectuées à l'aide d'un compteur à scintillation. Les rayons émis par ^{59}Fe ont les caractéristiques suivantes :

Période 45,1 jours
Système de décroissance β^-
Energie de radiation (Mev)

α, β ; 0,271 (46 %) 0,462 (54 %) 1,560 (0,3 %)
γ ; 0,192 (2,5 %) 1,10 (55,6 %) 1,29 (44,1 %)

Nous avons choisi le rayonnement γ qui est très peu absorbé. La reproductibilité des conditions géométriques du comptage est réalisé en plaçant sur les échantillons un petit cadre délimitant la surface de comptage.

Pour mesurer le coefficient de diffusion, nous avons utilisé la méthode de Gruzin (22) qui est utilisée dans le laboratoire de l'Ecole des Mines depuis plusieurs années. Si nous abrasons l'échantillon jusqu'à la distance X_n de la surface et mesurons l'activité totale restante I_n, nous avons

$$\mu I_n - \frac{dI_n}{dX_n} = \text{Const. } \exp(-X_n^2 / 4Dt)$$

μ étant le coefficient d'absorption, D le coefficient de diffusion et t le temps de recuit. Dans le cas du rayonnement γ du ^{59}Fe, μ est égal à 1 cm^{-1} env-

iron dans les alliages Fe-Ni et Fe-Co, c'est-à-dire que

$$\mu I_n \ll \frac{dI_n}{dX_n}$$

donc

$$\log\left(-\frac{dI_n}{dX_n}\right) = \text{Const.} - \frac{X_n^2}{4D\,t}$$

Après la mesure on enlève par abrasion sous l'eau environ 2μ d'épaisseur par un papier abrasif assez fin. L'état de la surfaœ abrasée est montrée par la figure 2 qui nous indique que les dénivellations sont d'environ 0,3 μ de hauteur.

Les épaisseurs de chaque abrasion sont appréciées par mesure de l'aire de la face soumise à la diffusion, le poids et la densité de l'échantillon. Nous avons répété l'abrasion et la mesure d'activité et déterminé la relation entre l'épaisseur X et l'activité I et aussi la relation entre $\log\left(-\frac{dI_n}{dX_n}\right)$ et X_n^2. La pente de cette dernière droite qui est précisée par la méthode des moindres carrés est égale à $(-1/4Dt)$ et donne le coefficient de diffusion en volume, D_v. Le logarithme du coefficient de diffusion, $\log D_v$ à chaque température est représenté sur la figure en fonction de l'inverse de température absolue, T. Les points se placent sur une droite avec une assez bonne approximation.

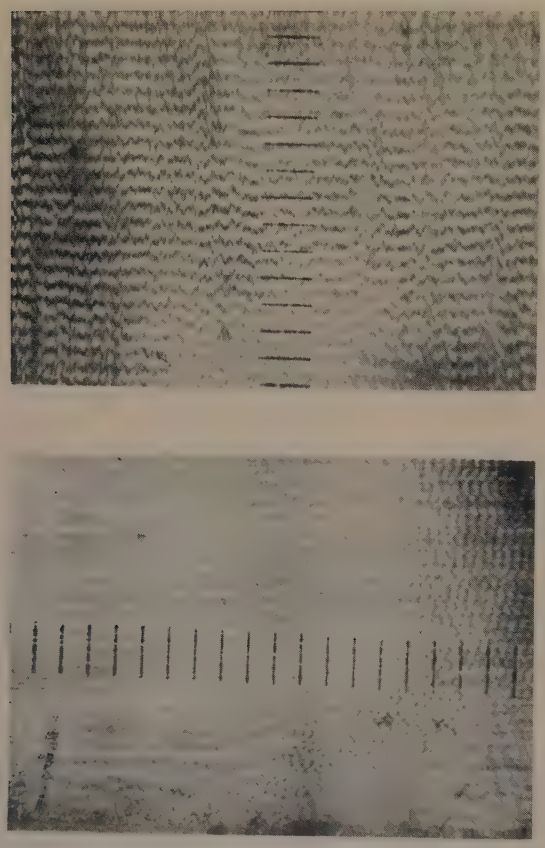


Fig. 2. Micrographie interférentielle de la surface abrasée. x 35
La denivellation est définie par l'échelle de 0,1 mm et la distance de chaque strie interférentielle qui correspond à 3100 Å de hauteur.

L'application de la méthode des moindres carrés comme procédé de régression linéaire à une variable permet de calculer la valeur des constantes de diffusion, le facteur de fréquence, D_o et l'énergie d'activation, Q.

La variation de $\log D_v$ en fonction de l'inverse de la temperature absolue est une droite conformément à la loi d'Arrhénius, $D_v = D_o \exp(-Q/RT)$, c'est-à-dire que :

$$\log D_v = \log D_o - \frac{Q}{RT}$$

Nous supposons comme régression vraie

$$y = \alpha + \beta x$$

avec $y = \log D_v$ $\quad x = 1/T$
$\alpha = \log D_o$ $\quad \beta = (Q \log e)/R$

L'estimation de α et de β est faite à partir des relations suivantes

$$\beta_{est} = \frac{\Sigma(x-\bar{x})-(y-\bar{y})}{\Sigma(x-\bar{x})^2} = \frac{\Sigma xy - \Sigma x \Sigma y/n}{\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2/n}$$

$$\alpha_{est} = \bar{y} - \beta_{est}\,\bar{x}$$

$\bar{x}$ et $\bar{y}$ étant la valeur moyenne de x et de y et n le nombre des mesures. La variance résiduelle σ^2 est estimée par la relation

$$\sigma^2_{est} = \left[\Sigma(y-\bar{y})^2 - \beta_{est}\,\Sigma(x-\bar{x})^2\right] / n-2$$

dans l'hypothèse de la normalité des distributions résiduelles. Donc la variance de β est

$$V(\beta) = \sigma^2_{est} / \Sigma(x-\bar{x})^2$$

Nous avons estimé l'erreur sur β à $\pm 2\sqrt{V(\beta)}$

Après mesure des coefficients de diffusion, nous avons utilisé l'autoradiographie pour vérifier si les abrasions successives restent bien parallèles à l'interface initiale de dépôt radioactif-métal et pour révéler dans certains cas l'existence de la diffusion aux joints de grains.

2.5. Evaluation des erreurs

L'évaluation exacte des erreurs sur les résultats est très importante avant d'utiliser ceux-ci. Cette

évaluation est assez difficile parce qu'il y a beaucoup de facteurs qui introduisent des erreurs. Nous diviserons les erreurs en quatre classes en évaluant les erreurs sur X, I, D_v et Q.

2.5.1. Evaluation des erreurs sur la profondeur de pénétration X

(a) Les différences de poids des échantillons entre chaque abrasion sont mesurées à mieux de 1×10^{-5} g d'apres la balance utilisée et la reproductibilité des pesées. Ceci donne une variation de 0,02 à 0,05 μ sur les épaisseurs, c'est-à-dire, de 1 à 2,5% des epaisseurs pour chaque abrasion.

(b) Les dénivellations sur la surface abrasée sont d'environ 0,3 μ de hauteur et apportent une variation de 2 % au plus sur les epaisseurs pour chaque abrasion.

(c) Le degré de parallélisme de l'abrasion vis-à-vis de la surface de dépôt de ^{59}Fe est toujours estimé par l'autoradiographie.

(d) L'élimination complète du ^{59}Fe qui aurait diffusé sur les faces latérales de l'échantillon est soumise à vérification par l'autoradiographie.

En résumé l'erreur totale sur la mesure de la pénétration X est de 4 % au plus.

2.5.2. Evaluation des erreurs sur l'activité I

Les erreurs de comptage sur chaque activité mesurée peuvent être évaluées à 3 %. Elles comprennent les écarts statistiques dus au caractère aléatoire de l'émission γ (il faut enregistrer plus de 10^4 impulsions pour obtenir mieux de 1 % pour l'écart quadratique moyen), les écarts statistiques dus aux caractéristiques du compteur de l'influence des variations de tension extérieure et les erreurs dues à la reproductibilité insuffisante des conditions géométriques de comptage.

2.5.3. Evaluation des erreurs sur le coefficient de diffusion en volume D_v

Dans la mesure des coefficients de diffusion en volume, la relation entre $\log(dI_n/dX_n)$ et X_n^2 doit être une ligne droite d'après la théorie de la méthode d'activité résiduelle (de Gruzin) dans le cas d'un rayonnement très peu absorbant. Mais la courbe expérimentale comprend souvent 3 parties au point de vue de la pente, c'est-à-dire que la 1ère partie correspond à une variation soit plus rapide, soit moins rapide de l'activité en fonction de la pénétration près de la surface, la 2ème partie à une distance plus grande de la surface est lineaire, ce qui correspond à la diffusion normale en volume et enfin la 3ème partie à une distance plus grande où la courbe présente une concavité vers l'axe des ordonnées correspond à l'influence de la diffusion intergranulaire.

La première partie a une pente faible dans le cas du recuit à haute température et une pente forte dans le cas du recuit à basse température en général.

Le premier cas correspondrait peut-être à la pénétration complète du dépôt initial de ^{59}Fe dans le métal inerte sous-jacent, soit après un recuit de diffusion de longue durée à température moyenne, soit après recuit à plus haute température pour une durée de recuit correspondant plus faible. Par exemple, nous avons trouvé la 1ère partie à pente faible dans le cas d'un recuit de 309.600 secondes à 1196°C, de 345.600 secondes à 1103°C et de 410.400 secondes à 1000°C et à 1005°C sur les alliages Fe-Ni de 226.800 secondes à 1200°C et de 262.800 secondes à 1138°C sur les alliages Fe-Co.

Le second cas correspondrait au cas où les coefficients de diffusion près de la surface sont plus faibles que ceux mesurés à plus grande profondeur. HIRONE et al. (23) ont trouvé ainsi une pente initiale forte dans le cas de la diffusion de Ni et de Co dans Ag en raison de leur très faible solubilité dans l'état solide. Par contre, STYRIS et al. (24) ont aussi trouvé le même effet dans le cas de la diffusion de ^{65}Zn dans des monocristaux de Cu où la solubilité dans l'état solide des atomes d'impuretés est assez grande. De même dans notre cas, Fe, Ni et Co forment deux à deux une série continue de solutions solides et la diffusion de Fe dans les alliages Fe-Ni et Fe-Co à basse température comme 751°C et 800° C présente le même effet. Nous ne pouvons donc pas confirmer que ce phénomène est lié aux systèmes à très faible solubilité dans l'état solide. D'autre part, LUNDY et al. (25) qui ont observé cet effet dans le cas de l'autodiffusion d'Al ont suspecté l'existence d'une couche d'oxyde à la surface qui constituerait une barrière à la diffusion. Dans notre cas, la couche d'oxyde formée à la surface n'a pas été observée en se basant sur les figures d'attaque thermique observées à la surface des alliages après recuit. Nous avons évité cette partie pour definir la diffusion en volume et effectué l'abrasion à une distance de pénétration plus grande jusqu'à ce que nous trouvions l'influence de la diffusion intergranulaire.

La méthode des moindres carrés est appliquée pour définir la pente qui donne le coefficient de diffusion en volume. Si l'erreur sur le temps de recuit est négligeable, on tient compte des erreurs, de ± 4 à ± 15 %, en reportant sur les courbes des segments de longueur proportionnelle à ces erreurs. Ces erreurs sont presque dues uniquement à l'influence de la diffusion intergranulaire. La durée du recuit introduit une erreur négligeable parce que les tubes de silice peuvent être mis dans le four chaud rapidement et en fin de recuit être trempés dans l'eau pour les refroidir aussi vite que possible. La structure microscopique, après recuit sous vide, permet de réveler les traces de la phase γ par suite de l'attaque thermique.

Nous avons aussi essayé d'évaluer l'effet éventuel du phénomène Kirkendall et l'influence de la taille du grain et de la variation de la température de recuit. Dans ce but nous donnons les valeurs de D_v pour une durée différente de recuit, c'est-à-dire, une durée de 345.600 sec. et de 410.400 sec. à 1000°C pour l'alliage à Fe-60,43 % Ni, on constate que D_v est indépendant du temps de diffusion. Les résultats nous montrent donc qu'il n'y a pas possibilité d'effet Kirkendall et de changement de structure pendant le processus de diffusion.

Nous avons comparé la diffusion apparente entre deux échantillons des mêmes alliages avec différentes tailles de grain et trouvé peu de différence dans le coefficient de diffusion au-dessus de 900°C, ce qui indique que la diffusion en volume est prépondérante vis-à-vis de la diffusion intergranulaire. Au-dessous de 850°C, les coefficients de diffusion apparents sont plus grands pour les échantillons à petit grain en comparaison des échantillons à gros grain, ce qui montre que la diffusion intergranulaire augmente. Il faut donc utiliser des échantillons à gros grain dans le cas de diffusion audessous de 850°C, température qui est assez basse pour que prédomine la diffusion intergranulaire.

Les variations de température de recuit sont connues comme l'indiquent les tableaux du chapitre suivant, à mieux de 2°C près en général ; ces tableaux nous montrent l'influence des variations de températures sur D_v . Par exemple, une variation de 3°C dans le cas d'un recuit de 606.600 sec. à 925°C sur un alliage à Fe-26,60 % Ni donne le plus grand écart par rapport à la régression vraie sur la figure 6. Mais l'erreur sur la température de recuit est faible.

2.5.4. Evaluation des erreurs sur l'énergie d'activation Q

La variation de log D_v en fonction de l'inverse de la température absolue doit être linéaire d'après la loi d'Arrhénius et nous avons appliqué la méthode des moindres carrés en régression linéaire à une variable pour définir Q et trouvé des erreurs de ± 4 à ± 10 pour cent. En général, la détermination de Q dans le domaine des hautes températures où l'on se trouve en phase γ est plus précise que dans le domaine des basses températures : les points expérimentaux présentent une plus grande dispersion en α qu'en γ vis-à-vis de la droite log $D_v = f(1/T)$. Dans certains cas, la relation entre log D_v et 1/T à basse température est une courbe de concavité tournée vers l'axe des ordonnées.

Nous pouvons interpréter cet écart à la loi d'Arrhénius à basse température par l'influence de la diffusion intergranulaire dans le cas des joints de grains de grand angle, de diffusion en court-circuit par le réseau de dislocations et par l'influence de la température sur l'énergie d'activation apparente de la diffusion.

Nous avons mentionné ci-dessus qu'il est possible que la diffusion apparente comprenne une part importante de diffusion intergranulaire à basse température puisque nous avons observé une sensibilité extrême de la structure, c'est-à-dire de la taille du grain, sur la diffusion apparente au-dessous de 850°C . Dans le cas de la diffusion intergranulaire, log $(-dI_n/dX_n)$ est proportionnel à X_n d'après FISHER (26), donc la variation de log $(-dI_n/dX_n)$ en fonction de X_n^2 doit être représentée par une courbe de concavité tournée vers l'axe des ordonnées. Nous avons constaté cet effet à basse température sur les courbes de décroissance de l'activité, mais seulement sur la portion finale de celles-ci où la courbe passe insensiblement de la partie rectiligne correspondant à la seule diffusion en volume à la partie curviligne correspondant à la superposition de la diffusion en volume et de la diffusion intergranulaire. En conséquence, il est très difficile d'estimer la limite extrême de la seule diffusion en volume qui permettrait une évaluation aussi précise que possible de D_v .

Une autre influence est la variation de l'énergie d'activation apparente de la diffusion avec la température observée par exemple dans le cas de l'autodiffusion et la diffusion d'atomes d'impuretés dans Zr_β et Ti_β d'après FEDERER et LUNDY (27) et GIBBS et al. (28). L'énergie d'activation apparente augmente avec la température, c'est à-dire que la variation de log D_v en fonction de 1/T est représentée par une courbe de concavité tournée vers l'axe des ordonnées, contrairement à la courbe linéaire conforme à la loi d'Arrhénius. GIBBS (29) suggère que le défaut mobile contribuant à la plus haute valeur de l'énergie d'activation à haute temp-

érature est un genre de paire de lacunes ou de bilacunes dans le cas des métaux de transition ou l'état d'ionisation variable modifié la distance interatomique. Nous n'avons pas constaté l'existence de cet effet dans le cas de la diffusion dans le fer et ses alliages.

CHAPITRE 3

MESURE DE DIFFUSION DANS LES ALLIAGES Fe-Ni

3.1. Structure des alliages Fe-Ni

La figure 3 représente le diagramme d'équilibre des alliages Fe-Ni. Au-dessous de 40 % Ni, la transformation $\alpha \leftrightarrows \gamma$ est trés lente et en pratique le domaine γ (austénite, cubique à faces centrées) s'étend à toutes les concentrations au-dessus de 910°C. Les transformations magnétiques et ordre-désordre existent à basse température où des mesures des coefficients de diffusion ne peuvent pas être effectuées. Nous avons préparé les alliages Fe-Ni à 1,5 ; 2 ; 25 ; 50 ; 60 ; 75 et 80 % atomique de Ni. Les alliages à plus faibles teneurs (1,5 et 2 % atomique de Ni) nous permettront d'étudier l'influence de la transformation $\alpha \leftrightarrows \gamma$ et en particulier la variation du coefficient de diffusion dans le domaine biphasé ($\alpha + \gamma$). Cependant il n'est pas possible d'examiner le comportement des alliages plus riches en Nickel pour étudier le domaine ($\alpha + \gamma$) car les courbes délimitant ce domaine descendent très rapidement en température avec la teneur en Nickel croissante de telle sorte que les coefficients de diffusion deviennent trop faibles pour être mesurés après des durées de recuit raisonnables.

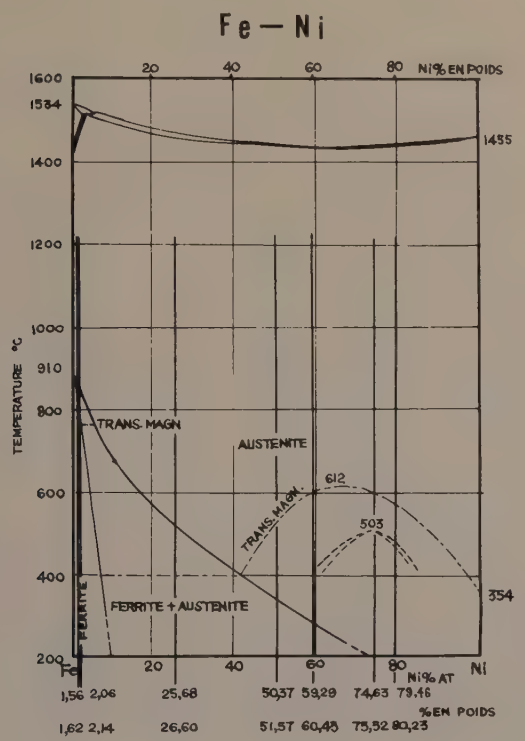


Fig. 3. Diagramme d'équilibre des alliages Fe-Ni (21).
Les concentrations de nos échantillons sont indiquées par les lignes verticales à trait continu.

3.2. Diffusion apparente

Les valeurs mesurées des coefficients de diffusion en volume, D_v , sont rassemblées dans le tableau 2 et la relation entre log D_v et l'inverse de la température absolue est représentée dans les figures 4 à 10.

3.2.1. Influence de la transformation α - γ

Les figures 4 et 5 révèlent la discontinuité dans la variation de D_v accompagnant la transformation α - γ des alliages. Cette diminution de D_v en valeur absolue au passage de la transformation α - γ exprimable par le rapport $\frac{D_v \alpha}{D_v \gamma}$, est différente suivant les alliages et a tendance à augmenter avec la teneur en fer. Cet effet est représenté dans la figure 11, où sont superposées les courbes de variation linéaire de log D_v en fonction de $1/T$ pour le fer pur et les alliages Fe-1,62 % Ni et Fe-2,14 % Ni. $\frac{D_v \alpha}{D_v \gamma}$ pour l'alliage Fe-2,14 % Ni est environ égal à 16 et à 50 pour l'alliage Fe-1,62 % Ni valeur qui est encore inférieure à celle observée pour l'autodiffusion dans le fer pur, soit 10^2 à 10^3 .

Le comportement de la diffusion dans les domaines intermédiaires biphasés ($\alpha + \gamma$) dans le cas des alliages Fe-1,62 % Ni et Fe-2,14 % Ni est montré dans les figures 4 et 5, dans un intervalle

Tableau 2

Coefficients de diffusion en volume du ^{59}Fe dans les alliages Fe-Ni

Température °C	$10^4 / T$	Temps 10^{-2} sec	D_v 10^{13} cm² /s	log D_v	
Fe-1,62 % Ni (Fe-1,56 % atomique Ni)					
995 ±2	7,886	3456	22,70	$\overline{12}$,35597	
950 ±1	8,177	3546	8,370	$\overline{13}$,92272	Q = 68,6 ±2,4 Kcal/mole
897 ±1	8,547	5112	2,442	$\overline{13}$,38774	D_0 = 1,3 cm² /s
880 ±1	8,673	4320	1,486	$\overline{13}$,17210	
860 ±1	8,826	5112	3,548	$\overline{13}$,54996	
848 ±2	8,921	6522	10,51	$\overline{12}$,02159	
820 ±2	9,149	3456	48,66	$\overline{12}$,68715	
780 ±1	9,497	8640	14,52	$\overline{12}$,16202	Q = 65,2 Kcal/mole
747 ±1	9,803	13572	3,588	$\overline{13}$,55490	D_0 = 90 cm² /s
Fe-2,14 % Ni (Fe-2,06 % atomique Ni)					
1196 ±2	6,807	3096	2450	$\overline{10}$,38920	
1103 ±1	7,267	3456	480,5	$\overline{11}$,68164	
1049 ±1	7,564	2952	199,8	$\overline{11}$,30070	
1000 ±2	7,855	3456	94,57	$\overline{12}$,97575	Q = 67,2 ±2,6 Kcal
950 ±1	8,177	3456	23,01	$\overline{12}$,36199	/mole
900 ±2	8,525	4320	6,680	$\overline{13}$,82475	D_0 = 2,1 cm² /s
848 ±2	8,921	8776	2,106	$\overline{13}$,32345	
838 ±1	9,001	12852	1,614	$\overline{13}$,20785	
825 ±1	9,124	8776	3,177	$\overline{13}$,50201	
810 ±2	9,234	13572	7,724	$\overline{13}$,88785	
798 ±1	9,337	8776	20,39	$\overline{12}$,30976	
790 ±1	9,408	8776	23,98	$\overline{12}$,37979	
770 ±1	9,588	8776	13,83	$\overline{12}$,14090	Q = 66,4 Kcal/mole
765 ±2	9,634	8776	11,04	$\overline{12}$,04295	D_0 = 87 cm² /s
760 ±1	9,681	13572	4,080	$\overline{13}$,61065	
747 ±1	9,803	13572	2,499	$\overline{13}$,39633	
Fe-26,60 % Ni (Fe-25,68 % atomique Ni)					
1196 ±2	6,807	3096	2002	$\overline{10}$,30525	
1103 ±1	7,267	3456	521,1	$\overline{11}$,71690	
1049 ±2	7,564	2952	156,7	$\overline{11}$,19510	
1000 ±2	7,855	3456	137,8	$\overline{11}$,13839	
975 ±1	8,013	3564	54,02	$\overline{12}$,73253	
945 ±1	8,210	4212	32,11	$\overline{12}$,50660	Q = 57,4 ±4.2
925 ±3	8,347	6066	10,49	$\overline{12}$,02087	Kcal/mole
897 ±2	8,547	3456	7,134	$\overline{13}$,85332	D_0 = 0,053 cm² /s
848 ±1	8,921	6048	4,729	$\overline{13}$,67475	
810 ±2	9,234	13572	2,053	$\overline{13}$,31241	
800 ±1	9,320	8256	1,803	$\overline{13}$,20491	

Température °C	10^4 /T	Temps 10^{-2} sec	D_v 10^{13} cm² /s	log D_v	
Fe-51,57 % Ni (Fe-50,37 % atomique Ni)					
1196 ±2	6,807	3096	1905	$\overline{10}$,27981	
1103 ±1	7,267	3456	548,8	$\overline{11}$,73940	
1049 ±1	7,564	2952	216,3	$\overline{11}$,33504	
1000 ±2	7,855	3456	96,71	$\overline{12}$,98542	
950 ±1	8,177	3456	34,15	$\overline{12}$,53335	Q = 56,8 ±3,5
897 ±2	8,547	3456	9,498	$\overline{13}$,97761	Kcal/mole
875 ±2	8,711	5184	6,590	$\overline{13}$,81886	D_o = 0,045 cm² /s
848 ±2	8,921	6048	4,551	$\overline{13}$,65810	
800 +1	9,320	7776	2,083	$\overline{13}$,31873	
Fe-60,43 % Ni (Fe-59,29 % atomique Ni)					
1100 ±1	7,283	3240	571,5	$\overline{11}$,75704	
1015 +2	7,764	2700	122,7	$\overline{11}$,08868	
1000 ±2	7,855	3456	80,30	$\overline{12}$,90471	
1000 ±2	7,855	4104	79,18	$\overline{12}$,89860	Q = 56,3 ±3,3
950 ±1	8,177	3240	38,82	$\overline{12}$,58910	Kcal/mole
900 ±1	8,525	4104	13,47	$\overline{12}$,12923	D_o = 0,038 cm² /s
890 ±2	8,598	5184	11,40	$\overline{12}$,05685	
800 ±2	9,320	10368	1,746	$\overline{13}$,24208	
Fe-75,52 % Ni (Fe-74,63 % atomique Ni)					
1196 ±2	6,807	3096	2210	$\overline{10}$,34440	
1103 ±1	7,267	3456	707,7	$\overline{11}$,84986	
1049 ±1	7,564	2952	232,0	$\overline{11}$,36543	Q = 60,1 ±4,1
1005 ±2	7,825	4104	101,1	$\overline{11}$,00391	Kcal/mole
1000 ±2	7,855	3456	79,58	$\overline{12}$,90081	D_o = 0,17 cm² /s
950 ±1	8,177	3456	34,23	$\overline{12}$,53441	
900 ±1	8,525	4932	12,80	$\overline{12}$,10713	
850 ±1	8,905	6048	2,797	$\overline{13}$,44672	
800 ±1	9,320	7722	1,687	$\overline{13}$,22717	
Fe-80,23 % Ni (Fe-79,46 % atomique Ni)					
1100 ±1	7,283	3240	1063	$\overline{10}$,02633	
1015 ±2	7,764	2700	163,5	$\overline{11}$,21360	
1000 ±2	7,855	4104	103,2	$\overline{11}$,01348	Q = 59,8 ±5,7
950 ±1	8,177	3240	47,91	$\overline{12}$,68041	Kcal/mole
900 ±1	8,525	4104	16,93	$\overline{12}$,22864	D_o = 0,22 cm² /s
890 ±1	8,598	5184	13,52	$\overline{12}$,13085	
800 ±2	9,320	10368	2,100	$\overline{13}$,32228	

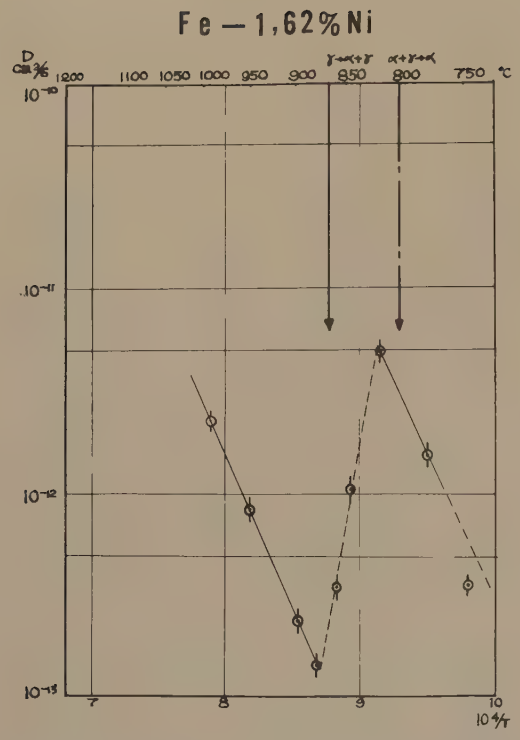


Fig. 4. Variation de D_v en fonction de $1/T \cdot 10^4$ pour l'alliage Fe-1,62 % Ni (Fe-1,56 % atomique Ni)

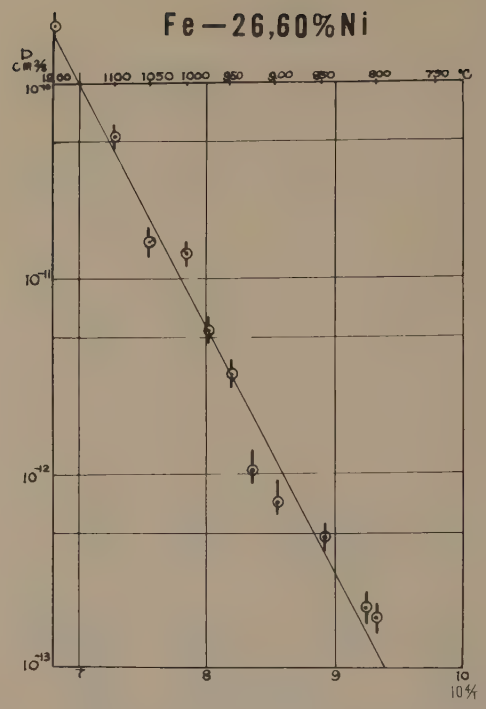


Fig. 6. Variation de D_v en fonction de $1/T \cdot 10^4$ pour l'alliage Fe-26,60 % (Fe-25,68 % atomique Ni).

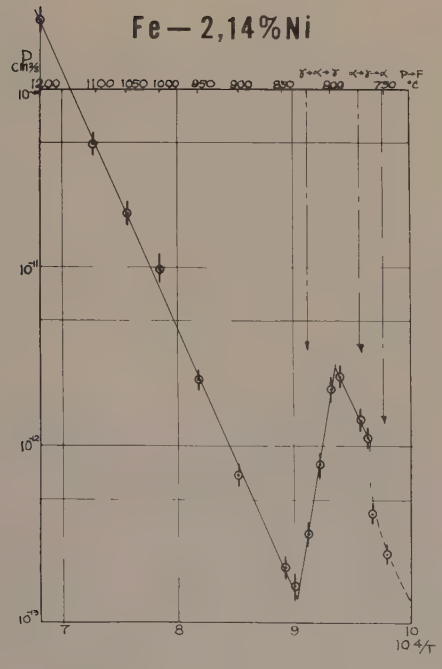


Fig. 5. Variation de D_v en fonction de $1/T \cdot 10^4$ pour l'alliage Fe-2,14 % Ni (Fe-2,06 % Ni atomique)

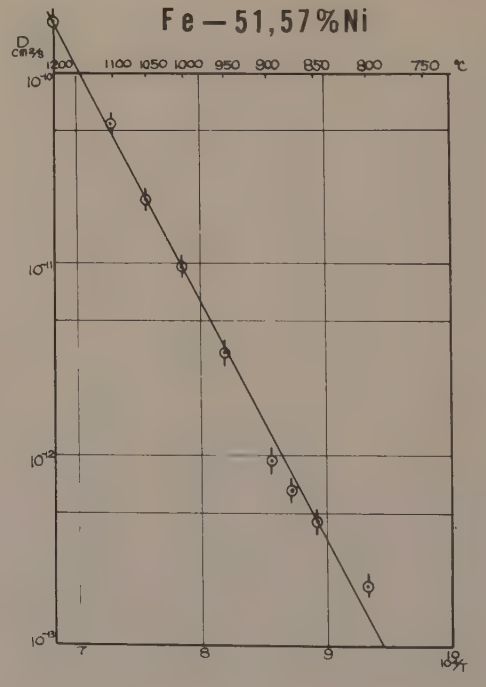


Fig. 7. Variation de D_v en fonction de $1/T \cdot 10^4$ pour l'alliage Fe-51,57 % Ni (Fe-50,37 % atomique Ni).

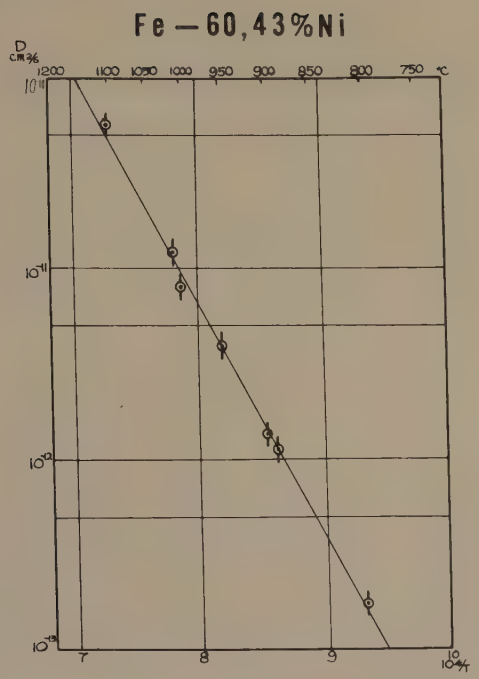


Fig. 8. Variation de D_v en fonction de $1/T \cdot 10^4$ pour l'alliages Fe-60,43 % Ni (Fe-59,29 % atomique Ni)

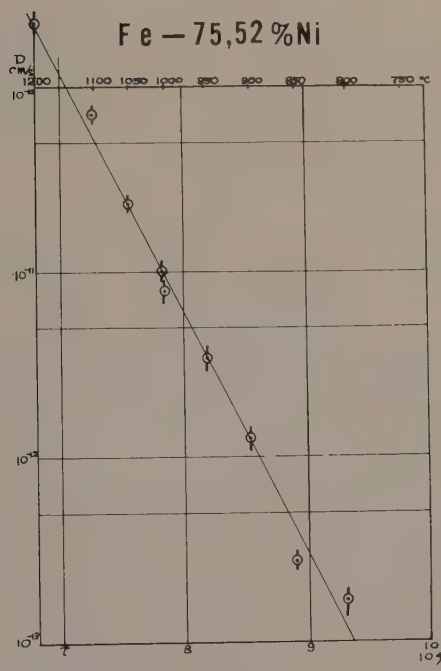


Fig. 9. Variation de D_v en fonction de $1/T \cdot 10^4$ pour l'alliage Fe-75,52 % Ni (Fe-74,63 % atomique Ni)

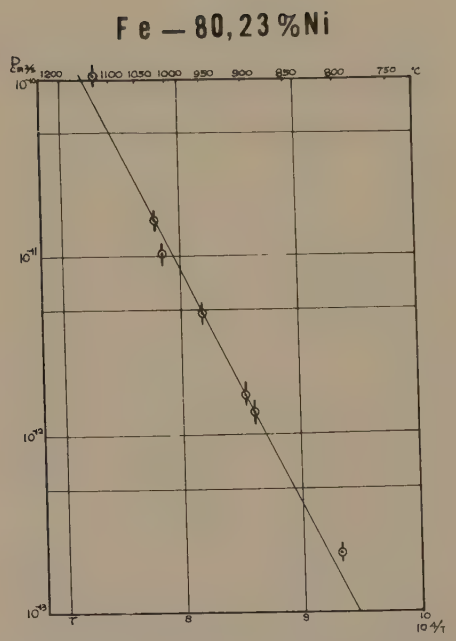


Fig. 10. Variation de D_v en fonction de $1/T \cdot 10^4$ pour l'alliage Fe-80,23 % Ni (Fe-79,46 % atomique Ni)

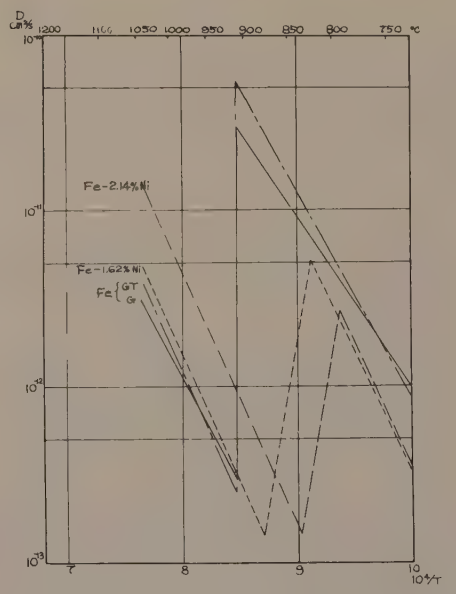


Fig. 11. Comparaison des courbes de variation de log D_v en fonction de $1/T \cdot 10^4$ de part et d'autre de la transformation $\alpha \rightleftarrows \gamma$ pour le fer pur et deux alliages Fe-Ni à 1,62 % et 2,14 % Ni.

Références sur l'autodiffusion dans le fer pur

G ; P. GUIRALDENQ, Comptes Rendus 254 (1962) 99

GT ; D. GRAHAM et D.H. TOMLIN, Phil. Mag. 8 (1963) 1581

de température de l'ordre de 30°C et de 50°C respectivement où les deux phases α et γ coexistent : D_v est intermédiaire aux valeurs obtenues par l'extrapolation à partir de la phase α et de la phase γ aux températures de transformation $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$ et $\alpha + \gamma \rightarrow \gamma$ respectivement, une loi de proportionnalité approximative pouvant être appliquée en fonction des quantités relatives des deux phases en présence estimées par la mesure dilatométrique et le diagramme de phase.

Un certain écart par rapport à cette loi a été constaté : il se traduit par une élévation apparente de l'intervalle de température de la transformation ($\alpha + \gamma$). Ceci peut être dû à diverses causes comme

- l'hystérésis de la transformation,
- un effet isotopique : différence de masse entre les atomes de fer naturel et ^{59}Fe.
- la variation locale de composition.

L'hypothèse d'une hystérésis de transformation est proposée par AUCOUTURIER et al (15) pour interpréter l'élargissement apparent de l'intervalle de température où les phases ($\alpha + \gamma$) coexistent. La mise en température brutale peut en effet provoquer un effet d'hystérésis non négligeable qui se traduit, en conditions isothermes, par un ralentissement non négligeable de la transformation. Pendant le temps où le métal reste en phase α, du moins partiellement, une diffusion se produit avec une vitesse importante, ce qui provoque une augmentation apparente du coefficient global de diffusion mesuré après recuit, ce qui expliquerait l'écart observé.

L'effet de la masse de ^{59}Fe est fondé sur l'influence de la masse sur la diffusion. Il a été observé, par exemple, par GIBBS et al (28) dans le cas de la diffusion du Fe dans Ti.

En ce qui concerne les variations locales de composition, la couche de métal abrasé au cours de la mesure des coefficients de diffusion du Fe est plus concentrée en Fe que les couches plus profondes, en raison de la présence des atomes diffusants du Fe et cela élève la température de transformation ($\alpha \rightarrow \gamma$). Mais l'importance des variations locales de composition est très faible. Nous pensons que ces trois effets contribuent simultanément à l'élévation de la température de transformation mais nous ne pouvons pas définir quel effet est prédominant.

3.2.2. Influence de la transformation magnétique

La figure 5 indique l'anomalie observée dans la variation de D_v au passage par la transformation magnétique des alliages. Avec la température décroissante, D_v a une valeur inférieure à celle prévue à partir d'une température d'environ de 20°C supérieure à celle du point de Curie, T_c. A la suite de BORG et al (30), nous pouvons interpretér ces résultats par l'existence de l'ordre à courte distance des spins dans la région paramagnétique qui diminue la valeur de D_v. Dans le cas du fer pur cet effet a été trouvé entre la température de Curie, 770°C et 800°C (30) et d'autre part, la mesure de la chaleur spécifique de même que la diffraction de neutrons montre l'existence de l'ordre à courte distance dans un domaine de températures bien supérieures à 800°C (31) (32).

3.2.3. Influence de la concentration

En dehors du domaine des températures de transformation mentionné ci-dessus, on observe une variation linéaire entre log D_v et $1/T$. L'application de la relation des moindres carrés est représentée par la ligne droite dans les figures 4 à 10. L'énergie d'activation Q correspondante et le facteur de fréquence D_o sont rassemblés dans le tableau 2. Les erreurs dues à des effets accidentels et systématiques sont estimées être situées entre $\pm$ 4 et $\pm$ 10 % pour Q.

Les énergies d'activation, les facteurs de fréquence et les coefficients de diffusion en phase γ, c'est-à-dire à 1100°C, à 1050°C, à 1000°C, à 950°C et à 900°C en fonction de la composition sont reportés dans les figures 12 et 13 respectivement.

Q sur les alliages Fe-1,62 % Ni et Fe-2,14 % Ni montre la différence par les phases : Q dans la phase α est plus petite que celle dans la phase γ comme dans le cas du fer pur.

La variation de Q dans la même phase γ en fonction de la concentration en Ni est telle qu'il y a une diminution rapide du côte du Fe et un maximum faible aux concentrations voisines de Fe-75 % Ni. Cette variation est de sens opposé à la variation de D_v en phase γ, qui présente une augmentation rapide du côté du Fe et un minimum faible aux concentrations mentionnées ci-dessus. La variation de D_o explique la différence de ces deux variations, c'est-à-dire une diminution rapide de D_o comme de Q du côté du Fe et un minimum faible aux concentrations mentionnées ci-dessus. Si D_v était constant, la variation de Q devrait être la même que celle de D_o, c'est-à-dire que l'augmentation de Q amène celle de D_o et si D_o est constant, la variation de Q est de sens contraire à celle de D_v, c'est-à-dire que l'augmentation de Q amène la diminution de D_v.

Sur la figure 12, l'énergie d'activation Q de l'autodiffusion du Fe dans Ni et dans les alliages

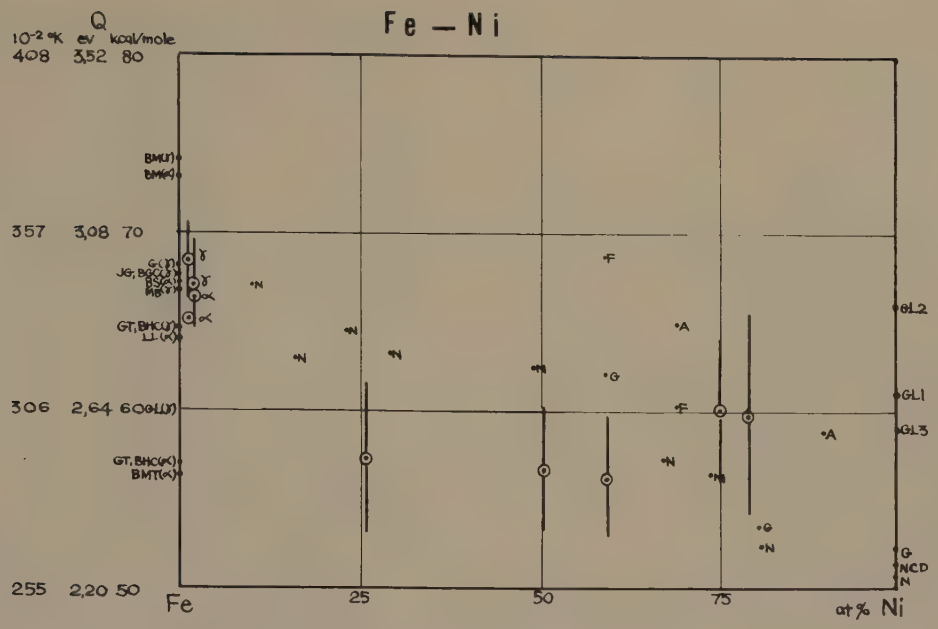


Fig. 12. Energie d'activation de la diffusion en volume du Fe en fonction de la composition des alliages Fe-Ni

Références des données reportées sur la figure 12

Fe dans Fe-Ni

N ; M.B. NEIMAN et A. SHINYAEV, Dokl. Akad. Nauk, SSSR 102 (1955) 969.

G ; D. GERSTNER et E. KNELLER, J. Appl. Phys. 32 (1961) 365S.

F ; E.T. FERGUSON, Thèse, Grenoble (23 Juin 1962).

A ; M. AUCOUTURIER, Communication privée.

K ; G.V. KURDIUMOV, Peaceful Uses of Atomic Energy, United Nation, New York 15 (1956) 1662.

Fe dans γ Fe

BM ; C.E. BIRCHENALL et R.F. MEHL, Trans AIME 188 (1950) 144 ; 188 (1950) 1374.

G ; P.L. GRUZIN, Iz. Akad. Nauk, SSSR (1953) 383.

JG ; A.A. JOUKHOVITSKY et V.A. GEODAKYAN, S. d. Metallourgisdat (1955) 269.

BBC ; F.S. BUFFINGTON, I.D. BAKALAR et M. COHEN, The Physics of Powder Metallurgy, Mc Graw-Hill, New York , Chap. 6 (1951) 92.

MB ; H.W. MEAD et C.E. BIRCHENALL, Trans. AIME 206 (1956) 1336.

GT ; D. GRAHAM et D.H. TOMLIN, Phil. Mag. 8 (1963) 1581.

BHC ; F.S. BUFFINGTON, K. HIRANO et M. COHEN, Acta Met. 9 (1961) 434.

GL ; P. GUIRALDENQ et P. LACOMBE, 4ème Colloque de Métallurgie, C.E.N. de Saclay, Presses Universitaires de France, Paris (1961)105.

Fe dans α Fe

BB ; R.J. BORG et C.E. BIRCHENALL, Trans. AIME 218 (1960) 980.

LL ; C. LEYMONIE et P. LACOMBE, Rev. Métall. 6 (1958) 524.

BMT ; I.B. BOROVSKY, I.H. MILLER et A.P. TCHERBAKOV, Iz. Akad, Nauk, SSSR, 2 (1957) (Traduction I.R.S.I.D. T 1070).

Fe dans Ni

G ; P. GUIRALDENQ, Thèse Paris (juin 1964).

NCD ; M.B. NEIMAN, A.I. CHINAER et B.G. DZANTIER, Dokl. Akad. Nauk, SSSR 91 (1953) 265.

BL ; R.J. BONG, D.Y.F. LAI et O.H. KRIKORIAN, USAEC N UERL 6996 (1962).

GL ; P. GUIRALDENQ et P. LACOMBE, 4ème Colloque de Métallurgie, C E N de Saclay, Presses Universitaires de France, Paris (1961) 105.

GL 1 ; sur 98.00 % Ni
GL 2 ; sur 99.50 % Ni
GL 3 ; sur 99.95 % Ni

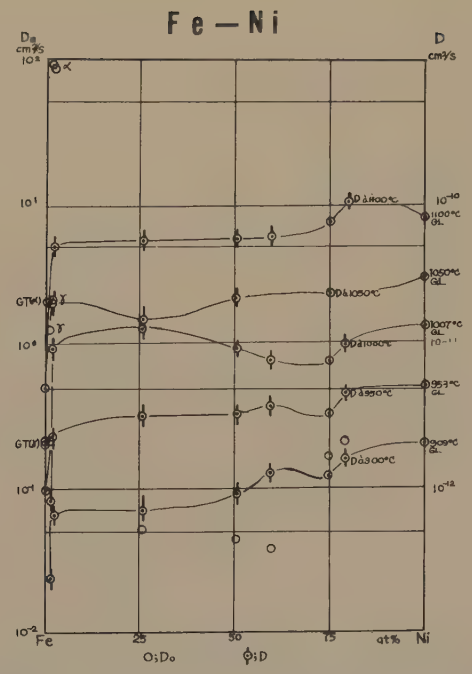


Fig. 13. Variation du facteur de fréquence et des coefficients de diffusion en volume en phase γ en fonction de la composition des alliages Fe-Ni

Référence de l'autodiffusion du fer :

GT; D. GRAHAM et D.H. TOMLIN, Phil. Mag. 8 (1963) 1581.

Reférence de la diffusion de Fe dans Ni

GL ; P. GUIRALDENQ et P. LACOMBE, 4éme Colloque de Métallurgie, C E N de Saclay, Presses Universitaires de France, Paris (1961) 105.

Fe-Ni sont aussi rassemblés. Les résultats de NEIMAN et de SHINYAEV (2) sur les alliages Fe-Ni déterminés à partir de 3 valeurs des coefficients de diffusion entre 1055°C et 1148°C mesurés par la méthode d'activité résiduelle, diminuent lentement depuis Fe jusqu'à Ni alors que les coefficients de diffusion augmentent. La différence entre les résultats présentés et ceux de NEIMAN et de SHINYAEV ne peut pas être expliquée mais une certaine préférence peut être donnée aux résultats présentés qui sont obtenus au moyen d'un plus grand nombre de mesures des coefficients de diffusion sur un plus large domaine de températures que ceux de NEIMAN et de SHINYAEV. D'autres résultats obtenus sur les alliages Fe-Ni et reportés sur les figures ont été obtenus par mesure de l'anisotropie par FERGUSON et par la méthode d'activité résiduelle par GUIRALDENQ et AUCOUTURIER (33).

Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, beaucoup de résultats sur les alliages binaires à structure cubique à faces centrées qui ne subissent pas l'influence de la transformation ordre-désordre sont interprétés approximativement par la théorie de LE CLAIRE(12) en fonction de la température de fusion Tm, l'énergie de sublimation L_s et la chaleur de mélange ΔH_{mix}. La variation de ces facteurs en fonction de la concentration des alliages Fe-Ni est très faible et presque uniforme. Nous ne pouvons donc pas interpréter avec cette théorie le maximum de Q au voisinage de Fe-75 % atomique Ni et nous ne pouvons qu'invoquer une certaine influence de la transformation ordre-désordre, c'est-à-dire une influence de l'existence de l'ordre à courte distance même à haute température, étant donné qu'il existe un ordre à longue distance au-dessous de 503°C pour l'alliage Fe-75 % atomique Ni (figure 3). S'il existe une certaine influence de l'ordre à courte distance, celui-ci doit amener une augmentation de Q comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

3.3. Observation de la diffusion intergranulaire

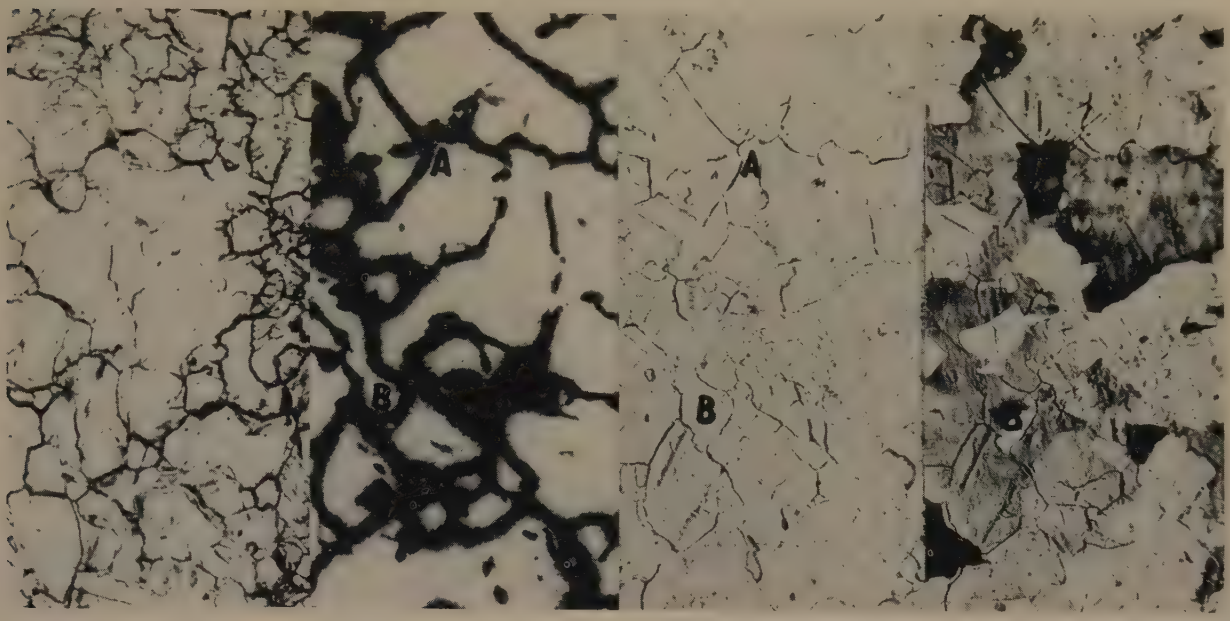
Quelques exemples des autoradiographies obtenues après mesure des coefficients de diffusion sont rassemblés dans les figures 14 à 18. Les figures comprennent également à titre de comparaison les structures microscopiques révélées par l'attaque thermique superficielle et l'attaque électrolytique ou l'attaque chimique correspondant aux mêmes plages soumisés à l'autoradiographie.

Les figures 14 et 15 mettent en évidence la diffusion préférentielle dans les joints de grains de la phase γ où le recuit de diffusion a été réalisé pour les alliages Fe-Ni. Sur ces microscopies d'attaque électrolytique et d'attaque chimique, les traces des joints de grains de la phase γ superposées à la structure de la phase α sont observées et correspondent exactement aux autoradiographies.

Les figures 16 et 17 montrent l'influence de la structure des joints de grains sur la diffusion intergranulaire ; certains joints ne montrent pas de diffusion intergranulaire et certains joints montrent plus de diffusion intergranulaire que les autres. Par exemple la diffusion dans les joints cohérents des macles est inexistante parce que ceux-ci se trouvent dans des plans de symétrie du réseau et leur énergie intergranulaire est très faible. Par contre la diffusion dans les joints de forte désorientation est plus profonde.

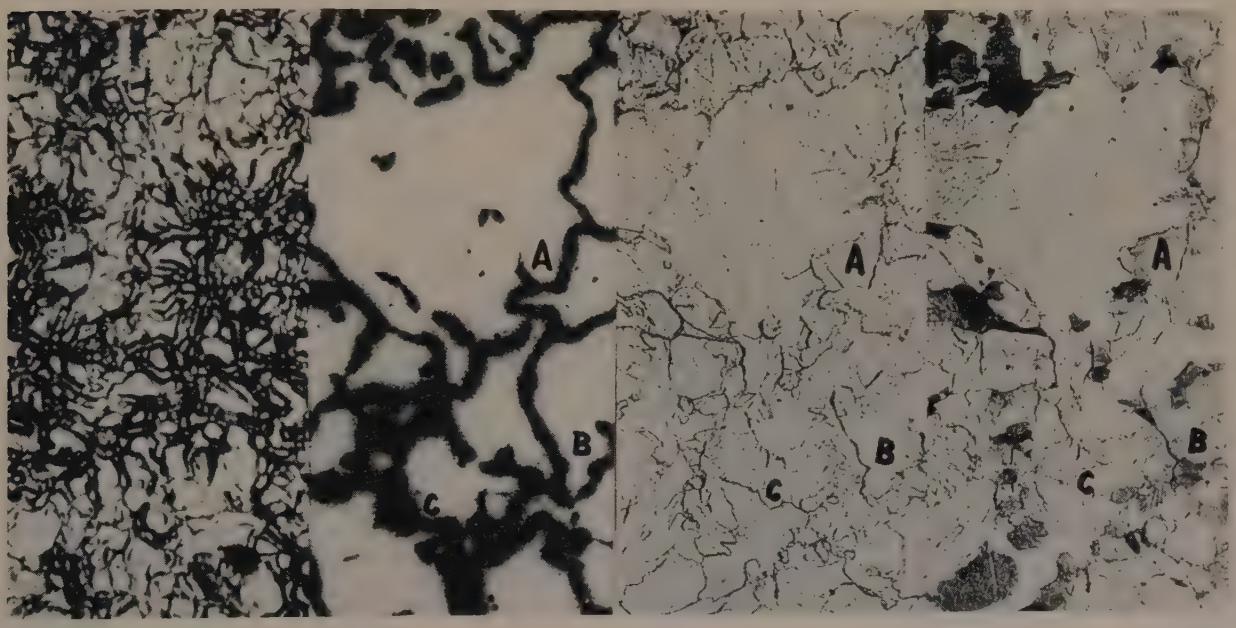
La figure 17 montre aussi un cas de diffusion superficielle qui s'effectue préférentiellement à la surface des pores ou d'inclusions. Une comparaison de l'autoradiographie et de la micrographie indique que les domaines de noircissement en pointillé de l'autoradiographie correspondent à des domaines de pores et donc que la profondeur de pénétration y est la même ou plus importante qu'aux joints de grains.

La figure 18 révèle la coexistence des phases α et γ. La grande différence de D_v entre les deux phases permet de faire apparaître par autoradiographie les diverses plages correspondant à chacune des phases.



attaque thermique de la surface | autoradiographie | attaque électroch. | attaque chimique
après abrasion de 20,4 μ

Fig. 14. Mise en évidence de la diffusion préférentielle dans les joints de grains de la phase γ dans l'alliage Fe-1,62 % Ni recuit 142 h. à 897°C sous vide. x 30



attaque thermique de la surface | autoradiographie | attaque électroch. | attaque chimique
après abrasion de 24,1 μ

Fig. 15. Mise en évidence de la diffusion préférentielle dans les joints de grains de la phase γ dans l'alliage Fe-1,62 % Ni recuit 98,5 h. à 950°C sous vide. x 30

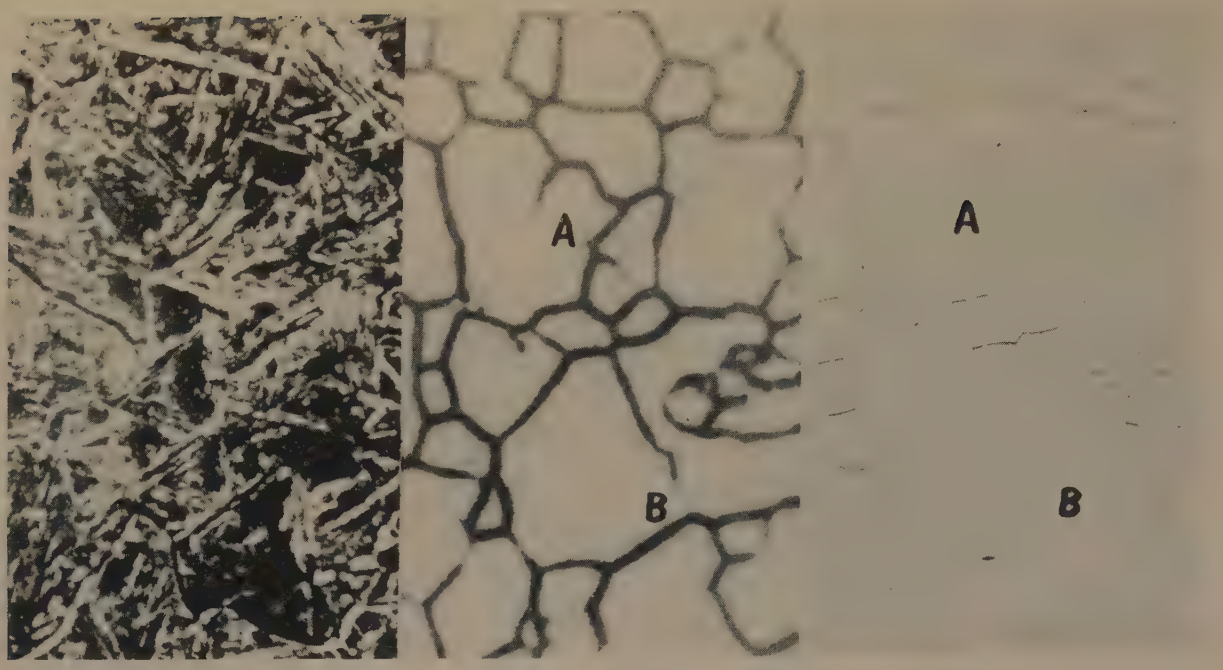


Fig. 16. Mise en évidence de la non-diffusion dans les joints cohérents des macles de l'alliage Fe-75,52 % Ni recuit 137 h à 900°C sous vide. x 30

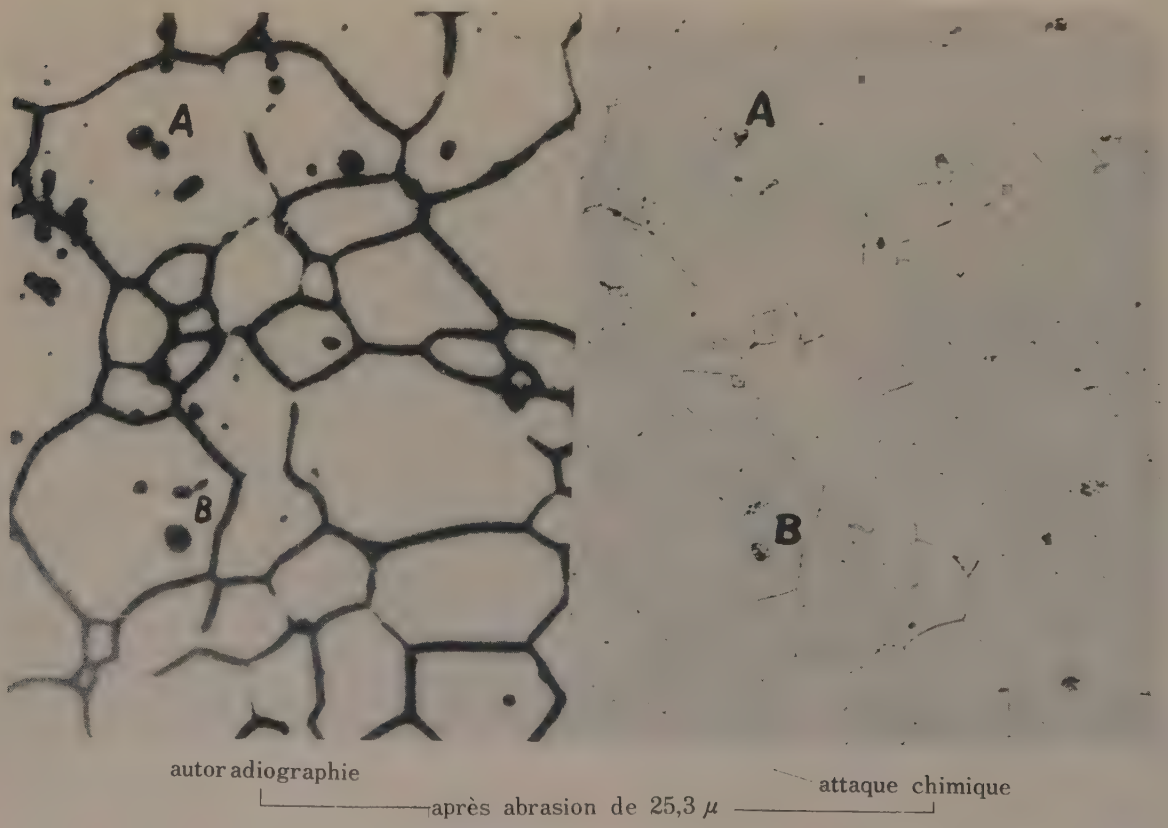


Fig. 17. Mise en évidence de la diffusion préférentielle dans les pores de l'alliage Fe-51,57 % Ni recuit 216 h à 800°C sous vide. x 30

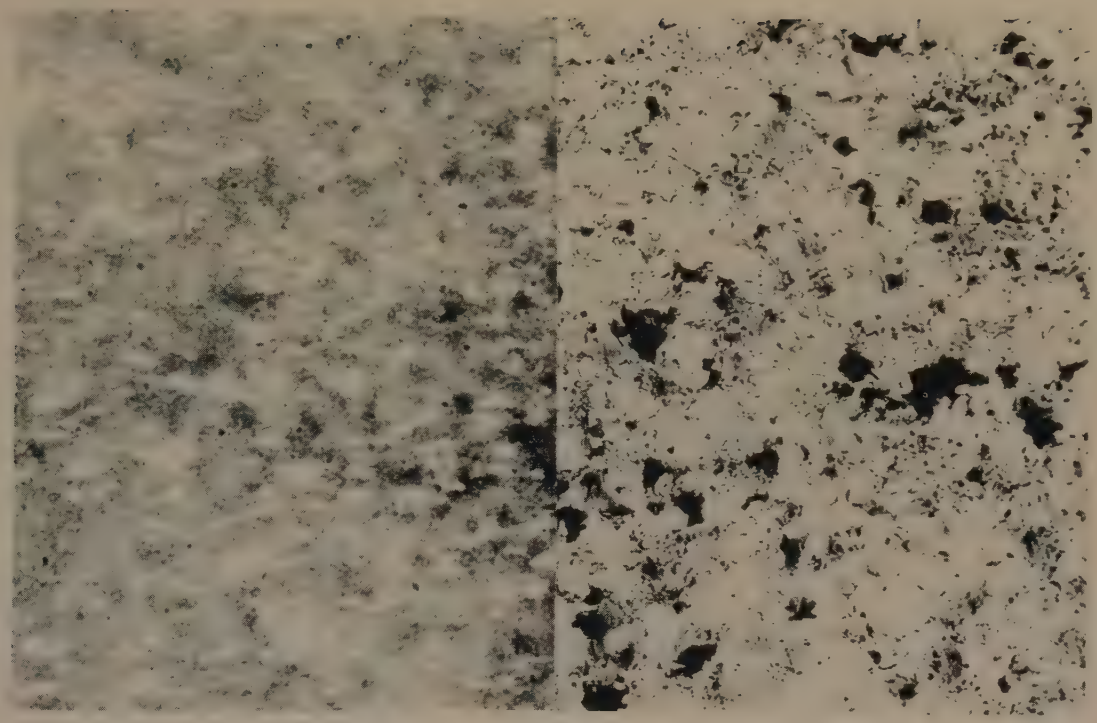


Fig. 18. Mise en évidence de la diffusion préférentielle dans la phase α de l'alliage biphasé ($\alpha + \gamma$) de l'alliage Fe-2,14 % Ni recuit 377 h à 810°C sous vide x 30

CHAPITRE 4

MESURE DE DIFFUSION DANS LES ALLIAGES Fe-Co

4.1. Structure des alliages Fe-Co

La figure 19 représente le diagramme d'équilibre des alliages de structure cubique à faces centrées Fe-Co. Ceux-ci forment une série continue de solutions solides au-dessus de 985°C et subissent la transformation $\alpha \rightleftarrows \gamma$, les transformations magnétiques et ordre-désordre à température relativement haute. Nous avons donc préparé les alliages Fe-Co avec 7, 30, 50, 70 et 90 % atomique de Co. Tous les échantillons subissent la transformation magnétique et la transformation $\alpha \rightleftarrows \gamma$ et l'alliage équiatomique Fe-Co subit la transformation ordre-désordre à 730°

4.2. Diffusion apparente

Les valeurs mesurées des coefficients de diffusion en volume, D_v, sont rassemblées dans le tableau 3 et la relation entre log D_v et l'inverse de la température absolue est représentée dans les figures 20 à 24.

4.2.1. Influence de la transformation α—γ

Les figures 20 à 23 montrent la discontinuité dans la variation de D_v au passage de la transformation α—γ des alliages. La différence dans la diminution de D_v, $\frac{D_v\,\alpha}{D_v\,\gamma}$ présente la même tendance que dans le cas des alliages Fe-Ni, c'est-à-dire qu'elle augmente avec la teneur en Fe. Cet effet est présenté dans la figure 25 où sont superposées les courbes de log D_v en fonction de 1/T pour le fer pur et ses alliages. $\frac{D_v\,\alpha}{D_v\,\gamma}$ par Fe, les alliages Fe-7,65 % Co, Fe-29,66 % Co, Fe-51,72 % Co et Fe-70,06 % Co sont respectivement égaux approximativement à 110, 10, 10, 9 et 4 cm²/sec. Nous pouvons donc constater qu'en général $\frac{D_v\,\alpha}{D_v\,\gamma}$ augmente avec la teneur en Fe dans les alliages binaires du fer avec les métaux de transition comme Ni et Co.

L'influence de la température de transformation α—γ sur la diffusion est plus élevée que celle estimée par la mesure dilatométrique par le diagramme de phase. Cet écart est faible en comparaison du cas des alliages Fe-Ni.

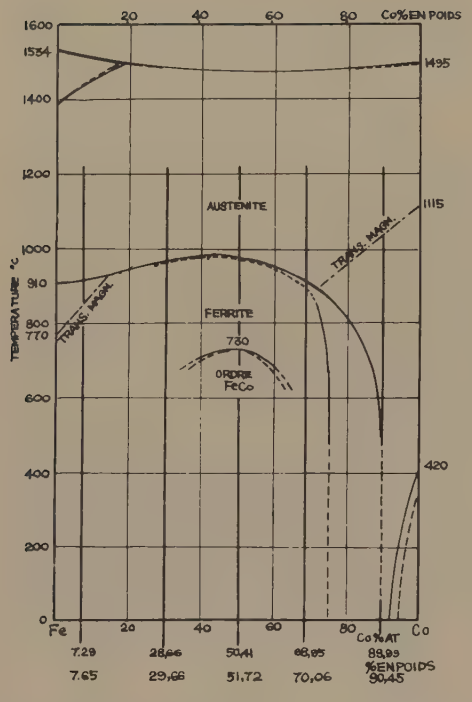


Fig. 19. Diagramme d'équilibre des alliages Fe-Co (21). Les compositions des alliages étudiés sont indiquées par les lignes verticales à trait continu.

4.2.2. Influence de la transformation magnétique

Les figures 20 et 24 montrent l'anomalie observée dans la variation de D_v au passage par la transformation magnétique des deux alliages Avec la température décroissante, D_v a une valeur inférieure à celle prévue pour les températures de 15 à 25°C supérieurs à celles du point de Curie, Tc. Dans le cas de la diffusion des alliages Co-Ni, cette tendance peut devenir plus importante quand la teneur en Ni augmente, c'est-à-dire que la température du point de Curie diminue d'après HIRANO et al (3). Dans le cas présent nous avons constaté la même influence de la température du point de Curie. L'anomalie observée sur l'alliage Fe-7,65 % Co à 830°C est plus importante que celle observée sur l'alliage Fe-90,45 % Co à 1040°C, et même moins importante que celle observée sur l'alliage Fe-2,14 % Ni à 750°C.

La variation de log D_v en fonction de 1/T dans les domaines séparés par Tc peut être différente, mais nous n'avons pas constaté que cette variation dans le domaine ferromagnétique est plus rapide, ce qui correspondrait à une énergie d'activation plus grande que celle dans le domaine paramagnétique comme l'ont montré HIRANO et al. (3) car la différence observée est inférieure aux erreurs.

4.2.3. Influence de la transformation ordre-désordre

La figure 22 montre l'influence de la transformation ordre-désordre sur la variation de $D_v : D_v$ aux températures inférieures à la transformation peut diminuer plus rapidement que ne le laisserait prévoir l'extrapolation des valeurs obtenues aux hautes températures. Nous pouvons présumer que l'énergie d'activation dans la structure ordonnée est plus grande que celle dans la structure désordonnée comme dans le cas de l'alliage Cu-Zn (20). Dans le cas de la diffusion des atomes d'impuretés interstitielles dans les alliages cubiques centrés, un effet possible de la structure ordonnée sur l'énergie d'activation pour la formation d'une lacune Q_f et sur l'énergie d'activation pour le déplacement d'une lacune Q_m est interprété par SMIRNOV (34) de la manière suivante : Si l'atome d'impureté et l'atome du réseau peuvent être représentés par les points et si on néglige l'effet dû à la variation de Q_f dans la structure ordonnée et à la modification de la tension élastique par la présence de l'atome interstitial, la variation de Q_m peut être calculée à partir de la variation de l'énergie de liaison en fonction de l'augmentation du degré d'ordre. En utilisant le paramètre d'ordre à longue distance S dans la définition de Bragg-Williams, Q_m dans la structure ordonnée doit augmenter linéairement avec S, avec une constante de proportionnalité égale à l'énergie d'ordre multipliée par le nombre de coordinence. Le résultat présent est en accord qualitativement avec cette interprétation.

4.2.4. Influence de la concentration

En dehors du domaine des températures de transformation α-γ, de transformation magnétique et de transformation ordre-désordre, une variation linéaire entre log D_v et 1/T est observée comme le montrent les figures 20 à 24 après application de la relation des moindres carrés. L'énergie d'activation Q correspondante et le facteur de fréquence D_o sont rassemblés dans le tableau 3. Les erreurs dues à des effets accidentels et systématiques sont estimées être située entre ± 4 et ± 10 % pour Q.

L'énergie d'activation, les facteurs de fréquence et les coefficients de diffusion en phase γ et en phase α, c'est-à-dire à 1100°C, à 1050°C, à 1000°C, à 925°C, à 890°C et à 848°C en fonction de la composition sont reportés dans les figures 26 et 27 respectivement.

Tableau 3

Coefficients de diffusion en volume du ^{59}Fe dans les alliages Fe-Co

Température °C	$10^4/T$	Temps 10^{-2} sec	D_v 10^{13} cm²/s	log D_v	
Fe-7,65 % Co (Fe-7,29 % atomique Co)					
1200 ± 1	6,789	2268	526,1	$\overline{11}$,72107	
1138 ± 2	7,087	2628	161,4	$\overline{11}$,20785	
1100 ± 1	7,283	2808	97,83	$\overline{12}$,99049	Q = 66,1 ± 4,2
1055 ± 1	7,530	3240	41,81	$\overline{12}$,62121	kcal/mole
998 ± 1	7,868	3456	14,14	$\overline{12}$,15032	D_o = 0,27 cm² /s
951 ± 2	8,170	3456	7,999	$\overline{13}$,90303	
925 ± 1	8,347	3564	27,42	$\overline{12}$,43801	Q = 57,7
890 ± 1	8,598	4968	13,38	$\overline{12}$,12657	kcal/mole
848 ± 1	8,921	10368	5,274	$\overline{13}$,72217	D_o = 0,078 cm² /s
800 ± 1	9,320	10368	1,028	$\overline{13}$,01209	
751 ± 1	9,766	34560	0,4492	$\overline{14}$,65249	
Fe-29,66 % Co (Fe-28,66 % atomique Co)					
1150	7,027	2412	775,1	$\overline{11}$,88936	
1125	7,153	2412	560,2	$\overline{11}$,74832	
1100	7,283	2592	345,9	$\overline{11}$,53903	Q = 54,4 ± 8,5
1075	7,418	2592	286,5	$\overline{11}$,45707	kcal/mole
1050	7,559	3204	227,8	$\overline{11}$,35859	D_o = 0,016 cm² /s
1000	7,855	3456	73,36	$\overline{12}$,86544	
950	8,177	4104	364,5	$\overline{11}$,56171	
925	8,347	4104	205,5	$\overline{11}$,31276	Q = 53,1
900	8,525	5184	112,5	$\overline{11}$,05121	kcal/mole
850	8,905	6048	52,05	$\overline{12}$,71641	D_o = 0,088 cm² /s
Fe-51,72 % Co (Fe-50,41 % atomique Co)					
1200 ± 1	6,789	2268	820,8	$\overline{11}$,91425	
1138 ± 2	7,087	2628	319,8	$\overline{11}$,50489	Q = 63,0 ± 0,7
1100 ± 1	7,283	2808	174,7	$\overline{11}$,24225	kcal/mole
1055 ± 1	7,530	3240	77,08	$\overline{12}$,88690	D_o = 0,16 cm² /s
998 ± 1	7,868	3456	27,80	$\overline{12}$,44405	
951 ± 2	8,170	3456	33,77	$\overline{12}$,52852	
925 ± 1	8,347	3564	64,47	$\overline{12}$,80937	
890 ± 1	8,598	4968	28,79	$\overline{12}$,45930	
848 ± 1	8,921	10368	9,804	$\overline{13}$,99142	Q = 58,4 ± 3,4
800 ± 1	9,320	10368	3,717	$\overline{13}$,57021	kcal/mole
751 ± 1	9,766	34560	0,9708	$\overline{14}$,98711	D_o = 0,23 cm² /s
730 ± 1	9,970	56160	0,4790	$\overline{14}$,68030	
709 ± 1	10,182	56160	0,2046	$\overline{14}$,31092	

Tableau 3 (Suite et fin)

Température °C	$10^4/T$	Temps 10^{-2} sec.	D_v 10^{13} cm²/s	log D_v	
Fe-70,06 % Co (Fe-68,95 % atomique Co)					
1200 ± 1	6,789	2268	880,5	$\overline{11}$,94474	
1138 ± 2	7,087	2628	359,8	$\overline{11}$,55601	Q = 54,4 ± 2,4
1100 ± 1	7,283	2808	235,8	$\overline{11}$,37263	kcal/mole
1055 ± 1	7,530	3240	111,8	$\overline{11}$,04861	D_o = 0,0089 cm²/s
998 ± 1	7,868	3456	46,23	$\overline{12}$,66490	
951 ± 1	8,170	3456	25,69	$\overline{12}$,40968	
925 ± 1	8,347	3564	34,88	$\overline{12}$,54261	
890 ± 1	8,598	4968	25,94	$\overline{12}$,41405	
848 ± 1	8,921	10368	8,389	$\overline{13}$,92369	Q = 51,8
800 ± 1	9,320	10368	3,424	$\overline{13}$,53448	kcal/mole
751 ± 1	9,766	34560	1,181	$\overline{13}$,07234	D_o = 0,011 cm²/s
Fe-90,45 % Co (Fe-89,99 % atomique Co)					
1200 ± 1	6,789	2268	1052	$\overline{10}$,02191	Q = 53,66
1138 ± 2	7,087	2628	590,9	$\overline{11}$,71671	kcal/mole
1100 ± 1	7,283	2808	300,3	$\overline{11}$,47752	D_o = 0,0090 cm²/s
1055 ± 1	7,530	3240	125,2	$\overline{11}$,09743	
998 ± 1	7,868	3456	43,36	$\overline{12}$,63701	
951 ± 2	8,170	3456	22,42	$\overline{12}$,35054	
925 ± 1	8,347	3564	10,91	$\overline{12}$,03765	Q = 53,7 ± 4,0
890 ± 1	8,598	4968	5,103	$\overline{13}$,70762	kcal/mole
848 ± 1	8,921	10368	2,411	$\overline{13}$,38216	D_o = 0,0026 cm²/s
800 ± 1	9,320	10368	1,000	$\overline{14}$,99998	
751 ± 1	9,766	34560	0,4278	$\overline{14}$,63119	

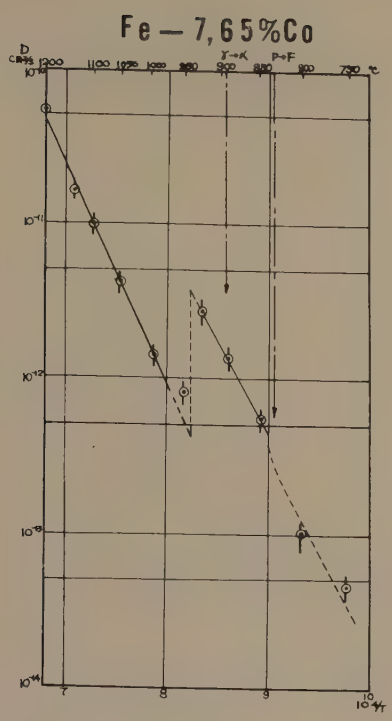


Fig. 20. Variation de D_v en fonction de $1/T \cdot 10^4$ pour l'alliage Fe-7,65 % Co (Fe-7,29% atomique Co)

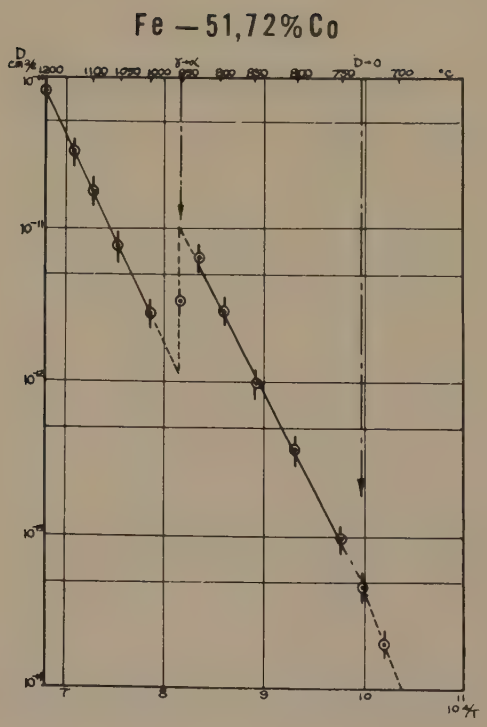


Fig. 22. Variation de D_v en fonction de $1/T \cdot 10^4$ pour l'alliage Fe-51,72 % Co (Fe-50,41 % atomique Co)

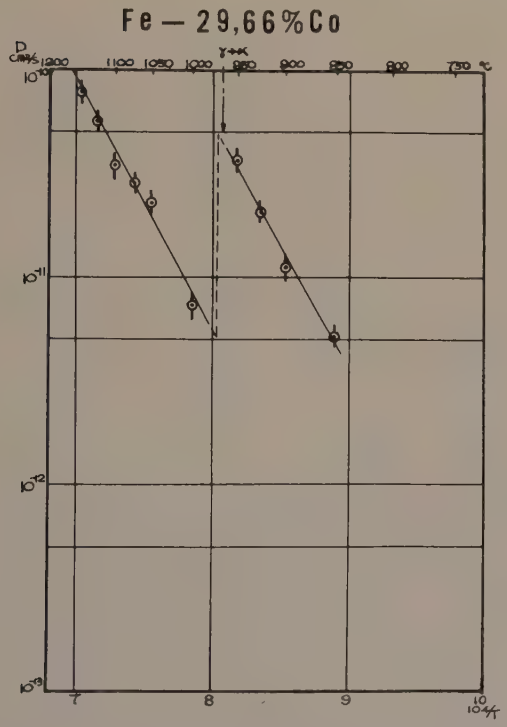


Fig. 21. Variation de D_v en fonction de $1/T \cdot 10^4$ pour l'alliage Fe-29,66 % Co (Fe-28,66 % atomique Co)

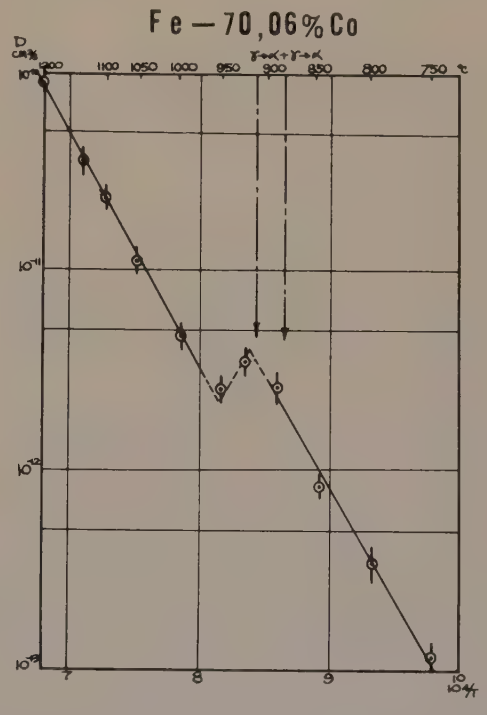


Fig. 23. Variation de D_v en fonction de $1/T \cdot 10^4$ pour l'alliage Fe-70,06 % Co (Fe-68,95 % atomique Co)

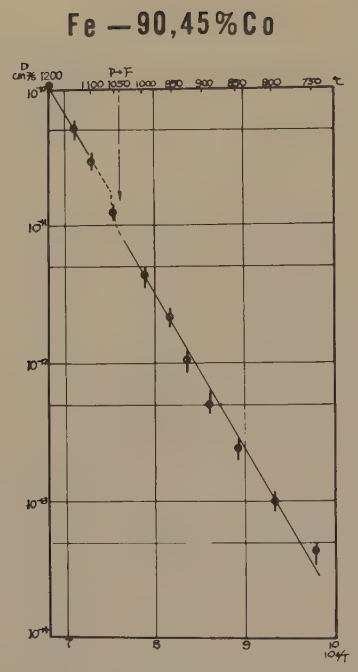


Fig. 24. Variation de D_v en fonction de $1/T \cdot 10^4$ pour l'alliage Fe-90,45 % Co (Fe-89,99 % atomique Co)

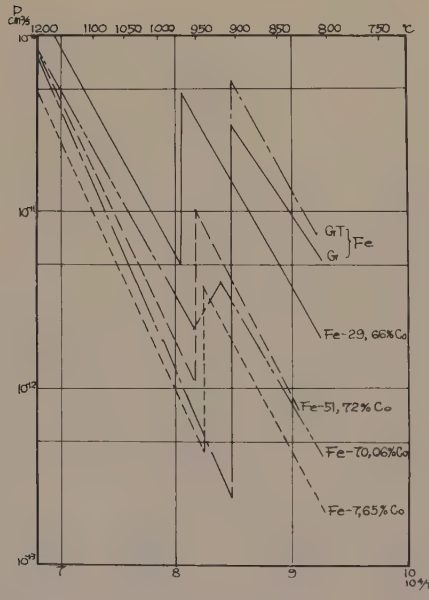


Fig. 25. Courbes de variation linéaire de log D_v en fonction de $1/T \cdot 10^4$ pour divers alliages Fe-Co, comparées à celles obtenues pour le fer pur.

Référence sur l'autodiffusion du Fe dans le fer pur.

G ; P. GUIRALDENQ, Comptes Rendus 254 (1962) 99

GT ; D. GRAHAM et D.H. TOMLIN, Phil. Mag. 8 (1963) 1581.

La variation de Q dans la phase γ en fonction de la concentration en Co est telle qu'il y a une diminution rapide du côté des alliages riches en Fe et un maximum aux concentrations voisines de Fe-50 % Co. En phase α, le comportement est le même : Q est plus petite qu'en phase γ comme dans le cas du fer pur la variation de Q est plus faible qu'en phase γ.

Cette variation est de sens opposé à la variation de D_v en phase γ, qui présente une augmentation rapide du côté des alliages riches en Fe, un maximum aux concentrations voisines de Fe-30 % Co et un minimum faible aux concentrations voisines de Fe-50 % Co. La variation de D_v en phase α est une diminution rapide du côté des alliages riches en Fe, un minimum aux concentrations voisines de Fe-7 % Co, puis le même comportement qu'en phase γ. La variation de D_o explique la difference de ces deux variations et présente un maximum dans toutes les phases aux concentrations voisines de Fe-50 % Co.

Nous pouvons constater en particulier un maximum de Q et de D_o dans la phase α et même dans la phase γ aux concentrations voisines de Fe-50% Co. Comme dans le cas des alliages Fe-Ni, la variation des facteurs de la théorie de LE CLAIRE (12) en fonction de la concentration des alliages Fe-Co est très faible et presque uniforme. Nous ne pouvons donc exprimer la variation de Q et de D_o avec cette théorie qui peut être appliquée pour les alliages binaires qui ne subissent pas l'influence de la transformation ordre-désordre. Nous pouvons ici envisager une certaine influence de la transformation ordre-désordre, comme nous l'avions supposé dans le cas de l'alliage Fe-75 % atomique Ni. En effet il existe un ordre à longue distance au-dessous de 730°C pour l'alliage Fe-50 % atomique Co. Comme on le voit sur la figure 22, au-dessous de 730°C, D_v semble diminuer plus rapidement que ne le laisserait prévoir l'extrapolation des valeurs obtenues aux hautes températures et ces écarts sont faibles. La variation de D_v semble montrer une certaine influence de l'existence de l'ordre à courte distance même à haute température. D'une part dans le cas de l'ordre à longue distance, l'énergie de déplacement des lacunes augmente en fonction du paramètre d'ordre et l'énergie d'activation a aussi tendance à augmenter d'après l'interprétation de SMIRNOV (34). L'existence d'un maximum de Q aux concentrations où la transformation ordre-désordre existe dans les alliages Fe-Ni et Fe-Co semble indiquer qu'il y a une certaine influence de l'ordre à courte distance même à haute température dans la même phase (phase α) et aussi dans une phase différente (phase γ). D'autre part, nous pouvons réaffirmer qu'une certaine influence de l'ordre à courte distance amène une augmentation de Q.

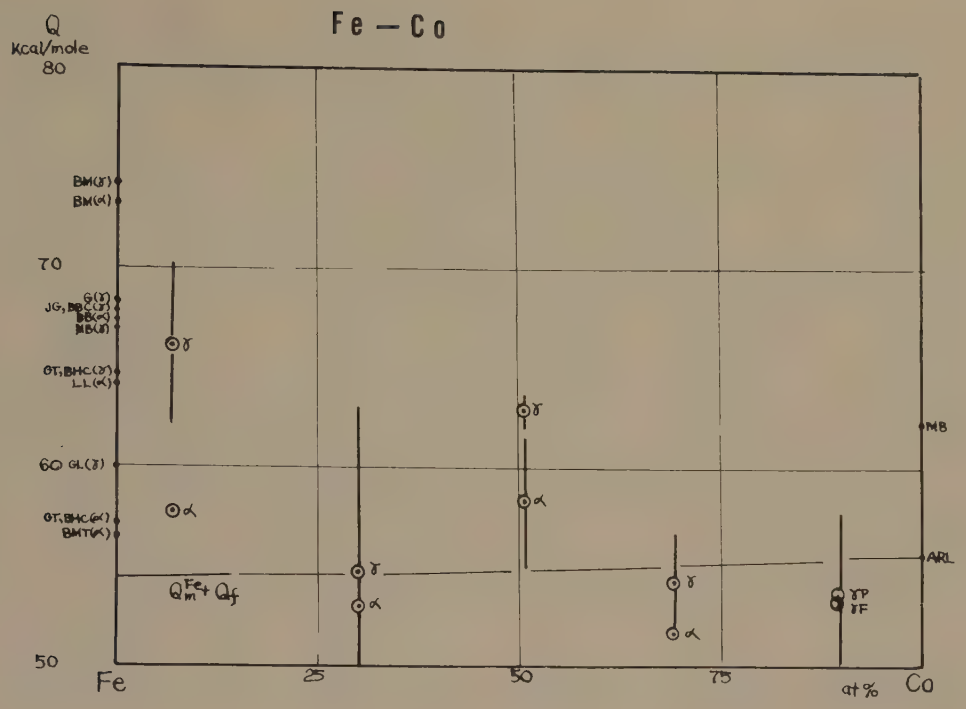


Fig. 26. Energie d'activation de la diffusion en volume du Fe en fonction de la composition des alliages Fe-Co.

Références des données reportées sur la figure 26

Fe dans γ Fe

BM ; C.E. BIRCHENALL et R.F. MEHL, Trans. AIME 188 (1950) 144, 188 (1950) 1374

G ; P.L. GRUZIN, Iz. Akad. Nauk, SSSR (1953) 383

J G ; A.A. JOUKHOVITSKY et V.A. GEODAKYAN, S. d. Metallourgisdat (1955) 269.

BBC ; F.S. BUFFINGTON, I.D. BAKALAR et M. COHEN, The Physics of Powder Metallurgy, McGraw-Hill, New York, Chap. 6 (1951) 92.

MB ; H.W. MEAD et C.E. BIRCHENALL, Trans. AIME 206 (1956) 1336

GT ; D. GRAHAM et D.H. TOMLIN, Phil. Mag. 8 (1963) 1581

BHC ; F.S. BUFFINGTON, K. HIRANO et M. COHEN, Acta Met. 9 (1961) 434.

GL ; P. GUIRALDENQ et P. LACOMBE, 4ème Colloque de Métallurgie, C.E.N. de Saclay, Presses Universitaires de France, Paris (1961) 105.

Fe dans α Fe

BB ; R.J. BORG et C.E. BIRCHENALL, Trans. AIME 218 (1960) 980.

LL ; C. LEYMONIE et P. LACOMBE, Rev. Métall. 6 (1958) 524.

BMT ; I.B. BOROVSKY, I.H. MILLER et A.P. TCHERBAKOV, Iz . Akad. Nauk, SSSR 2 (1957) (Traduction IRSID T1070)

Fe dans Co

MB ; H.W. MEAD et C.E. BIRCHENALL, Trans. AIME 203 (1955) 994.

ARL ; M. AUCOUTURIER, O.P. RIBEIRO DE CASTRO et P. LACOMBE, Acta Met. 13 (1965) 125

$$Qm^{Fe} + Qf ; 16{,}0\,(X^{Fe} Tm^{Fe} + X^{Co} Tm^{Fe\text{-}Co}) + 0{,}27(X^{Fe} Ls^{Fe} + X^{Co} Ls^{Co} - \Delta Hmix)$$

X^{Fe} ; fraction de mole de Fe
X^{Co} ; fraction de mole de Co
Tm^{Fe} ; temperature de fusion de Fe ; 3,589 kcal/mole
$Tm^{Fe\text{-}Co}$; temperature de fusion des alliages Fe-Co
Ls^{Fe} ; energie de sublimation pour Fe ; 94,95 kcal/mole
Ls^{Co} ; energie de sublimation pour Co ; 101,63 kcal/mole
$\Delta Hmix$; chaleur de melange

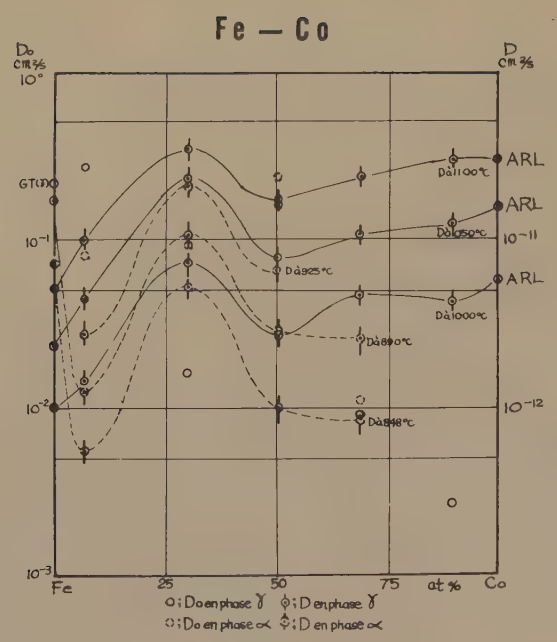


Fig. 27. Variation du facteur de fréquence et des coefficients de diffusion en volume pour la phase γ et pour la phase α en fonction de la composition des alliages Fe-Co.

Référence de l'autodiffusion du Fe :

GT; D. GRAHAM et D. H. TOMLIN, Phil. Mag. (1963), 1581.

Référence de la diffusion de Fe dans Co

ARL; M. AUCOUTURIER, O. P. RIBEIRO DE CASTRO et P. LACOMBE, Acta Met. 13 (1965) 125.

4.3. Observation de la diffusion intergranulaire

Dans les figures 28 à 30, certains exemples des autoradiographies obtenues après mesure des coefficients de diffusion sont rassemblés. Les figures comprennent à titre de comparaison les microscopies d'attaque thermique superficielle et d'attaque chimique correspondant aux mêmes plages soumises à l'autoradiographie.

Les figures 28 et 29 mettent en évidence la diffusion préférentielle dans les joints de grains de la phase γ où le recuit de diffusion a été réalisé. Les microscopies d'attaque chimique indiquent qu'il y a les traces des joints de grains de la phase γ superposées à la structure actuelle de la phase α et ces traces correspondent exactement aux autoradiographies.

La figure 30 montre un cas de diffusion préférentielle dans les pores par diffusion superficielle et de non-diffusion dans les joints cohérents des macles. Ce cas montre l'influence de l'énergie des joints sur la diffusion intergranulaire.

Ces autoradiographies et celles des alliages Fe-Ni fournissent une image directe de la structure des alliages à la température du recuit de diffusion.

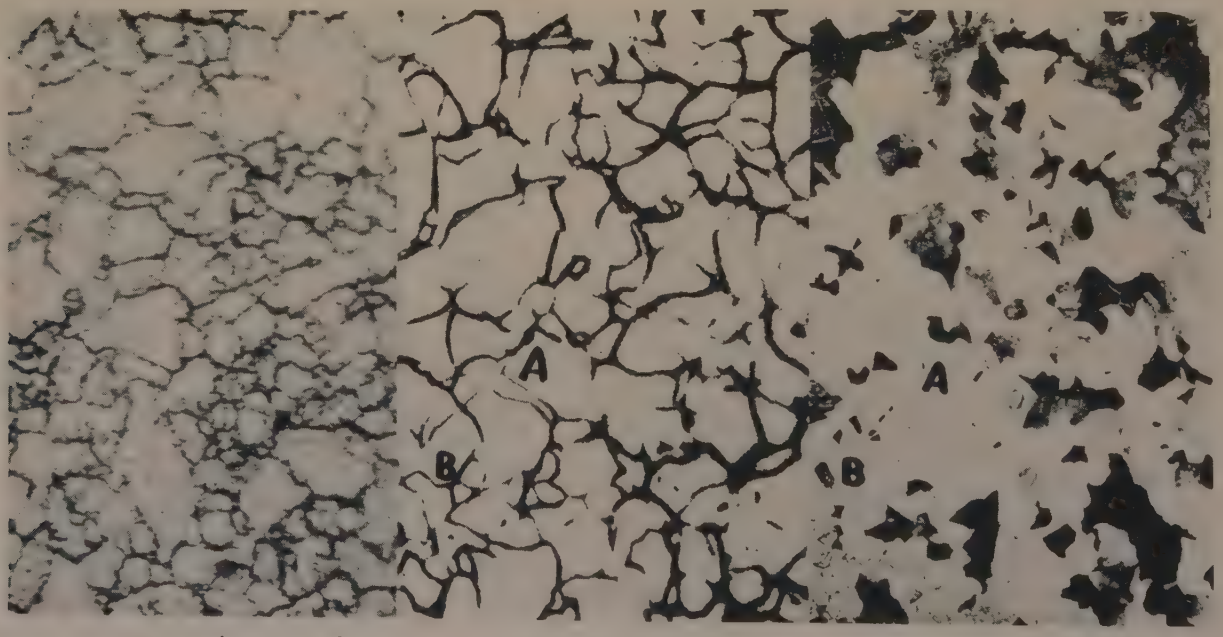
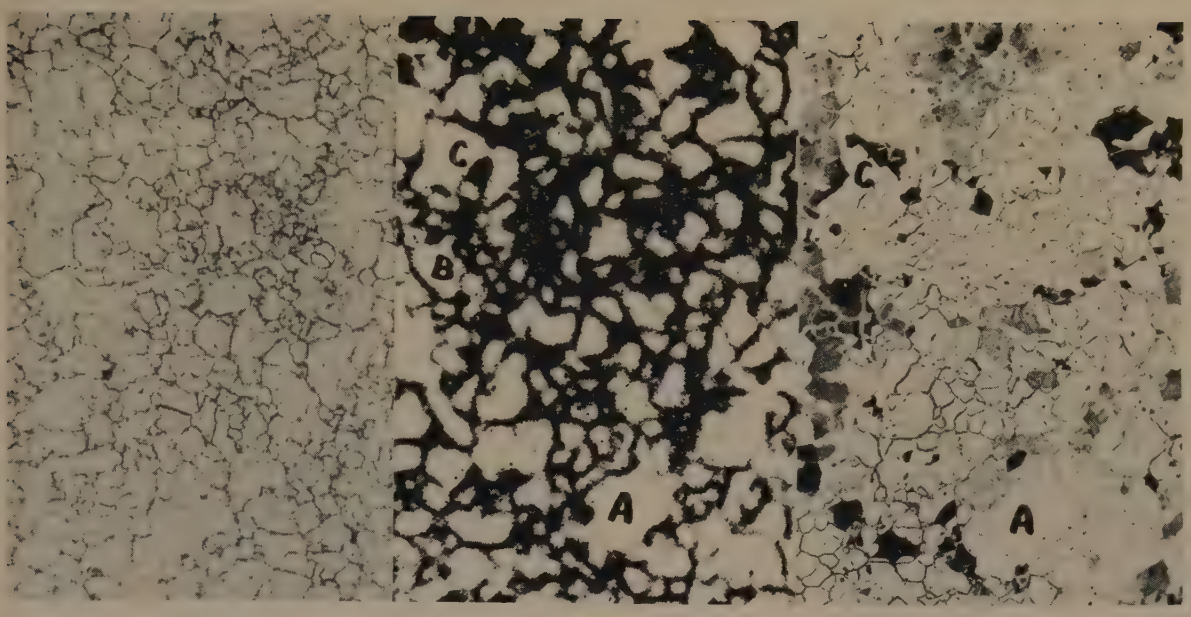


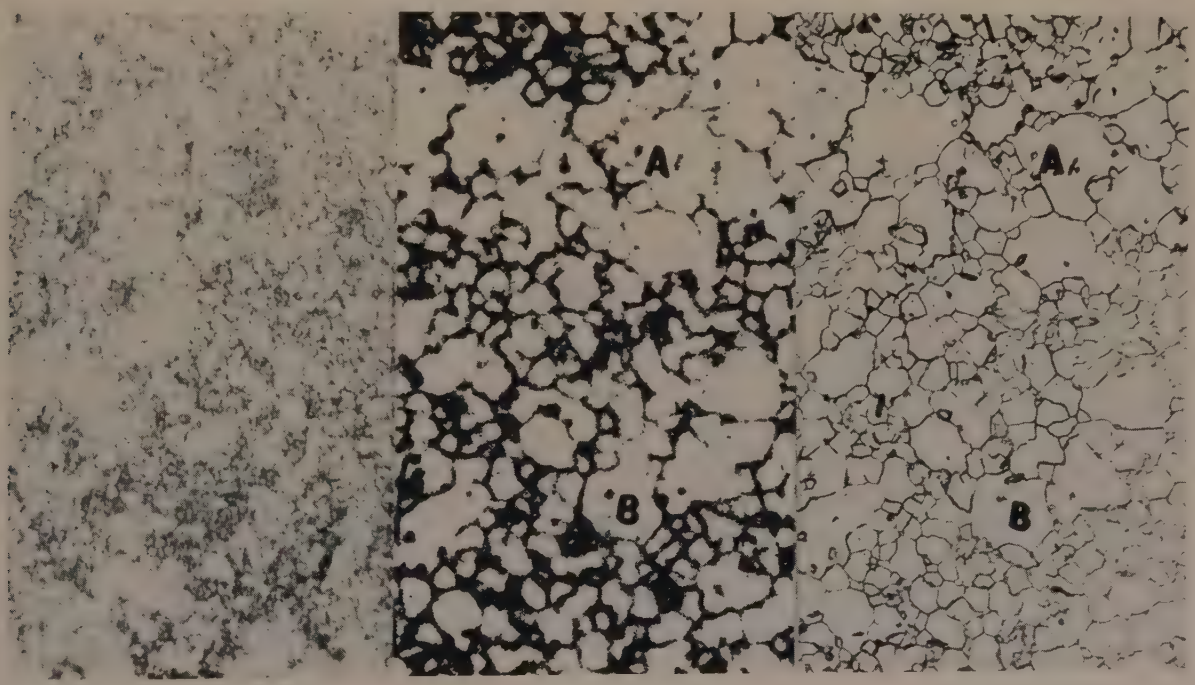
Fig. 28. Mise en évidence de la diffusion préférentielle dans les joints de grains de la phase γ dans l'alliage Fe-7,65 % Co recuit 96 h. à 951°C sous vide x 25



attaque thermique de la surface — autoradiographie — attaque chimique

└── après abrasion de 41,7 μ ──┘

Fig. 29. Mise en évidence de la diffusion préférentielle dans les joints de grains de la phase δ dans l'alliage Fe-70,06 % Co recuit 96 h. à 998°C sous vide x 25



attaque thermique de la surface — autoradiographie — attaque chimique

└── après abrasion de 27,1 μ ──┘

Fig. 30. Mise en évidence de la diffusion préférentielle dans les pores et de non-diffusion dans les macles de l'alliage Fe-90, 45 % Co recuit 96 h à 951°C sous vide x 25

CONCLUSIONS GENERALES

L'étude de la diffusion du Fe dans les alliages Fe-Ni et Fe-Co à l'aide des radiotraceurs nous a conduit aux conclusions suivantes:

1°- La méthode d'activité résiduelle a permis de mesurer les coefficients de diffusion avec une erreur de l'ordre de ± 15 %. L'énergie d'activation est mesurée avec une erreur de ± 4 à ± 10 % et le facteur de fréquence avec une précision assez faible.

2°- La variation des coefficients de diffusion en fonction de l'inverse de la température absolue est influencée par la transformation α - γ et les transformations magnétique ou ordre-désordre. Certaines valeurs de la température où les coefficients de diffusion changent anormalement correspondent à l'une ou l'autre de ces transformations.

3°- Les coefficients de diffusion diminuent en valeur absolue au passage de α en γ et l'importance de cette diminution crôit avec la teneur en Fe

4°- On observe une plus grande énergie d'activation en phase γ qu'en phase α, comme dans le cas du fer pur. Sans qu'on puisse l'affirmer définitivement, l'énergie d'activation dans la phase ferromagnétique est plus grande que dans la phase paramagnétique.

5°- La courbe de variation de l'énergie d'activation en fonction de la concentration de Ni et Co montre une diminution rapide du côté des alliages riches en Fe et un maximum faible pour les alliages Fe-75 % Ni et Fe-50 % Co.

6°- La variation du facteur de fréquence en fonction de la composition présente la même allure que celle de l'énergie d'activation.

7°- La courbe de variation des coefficients de diffusion en fonction de la composition présente une allure opposée à celle de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence $D_\circ$, c'est-à-dire un minimum faible pour Fe-75 % Ni et Fe-50 % Co.

8°- Les 2 maxima de l'énergie d'activation aux teneurs où la transformation ordre-désordre existe indiquent une certaine influence de l'ordre à courte distance, même à haute température.

9°- La diffusion intergranulaire a été mise en évidence par l'autoradiographie qui fournit une image directe de la microstructure des alliages à la température même du recuit de diffusion. L'autoradiographie confirme les résultats antérieurs obtenus par de nombreux auteurs, à savoir la différence considérable de pénétration du fer radioactif suivant la désorientation des joints de grains contigus. En particulier dans les structures austénitiques, les joints de macles cohérents ne montrent aucune diffusion intergranulaire.

BIBLIOGRAPHIE

1) J. VAN LIEMPT, Z. Physik 96 (1936) 534.
2) M.B. NEIMAN et A. SHINYAEV, Dokr. Akad. Nauk. 102 (1955) 969.
3) K. HIRANO, R.P. AGARWALA, B.L. AVERBACH et M. COHEN, J. Appl. Phys. 33 (1962) 3049.
4) A.J. MORTLOCK et D.H. TOMLIN, Phil. Mag. 4 (1959) 628.
5) W.C. HAGEL et J.H. WESTBROCK, Trans. AIME 221 (1961) 951.
6) H.A. RESING et N.H. NACHTRIEB, J. Phys. Chem. Solids. 21 (1961) 40.
7) W.C. MALLARD, A.B. GARDNER, R.F. BASS et L. M. SLIFKIN, Phys. Rev. 129 (1963) 617.
8) N.H. NACHTRIEB, J. PETIT et J. WEHRENBERG, J. Chem. Phys. 26 (1957) 106.
9) W.A. JOHNSON, AIME Trans. 143 (1941) 107.
10) N.H. NACHTRIEB et G.S. HANDLER, Acta Met. 2 (1954) 797.
11) O.D. SHERBY et M.T. SIMNAD, Trans. Am. Soc. Metals 54 (1961) 227.
12) A.D. LE CLAIRE, Progr. Metal Phys. 4 (1953) 307.
13) G. LEIBFRIED, Z. Physik 127 (1950) 344.
14) L.E. TOTH et A.W. SEARCY, Trans. AIME 230 (1964) 690.
15) M. AUCOUTURIER, Mlle O. PINHEIRO R. DE CASTRO et P. LACOMBE, Mem. Sci. Rev. Mét, 7/8 (1964) 543.
16) R.J. BORG et C.E. BIRCHENALL, Trans. AIME 218 (1960) 980.
17) F.S. BUFFINGTON, K. HIRANO et M. COHEN, Acta Met. 9 (1961) 434.
18) K. HIRANO, M. COHEN et B.L. AVERBACH, Acta Met. 9 (1961) 440.
19) H.A. DOMIAN et H.I. AARONSON, Trans. AIME 230 (1964) 44.
20) A.B. KUPER, D. LAZARUS, J.R. MANNING et C.T. TOMIZUKA, Phys. Rev. 104 (1956) 1536.
21) M. HANSEN, Constitution of Binary Alloys, McGraw Hill, New York (1958)
22) C. LEYMONIE, Les Traceurs Radioactifs en Métallurgie Physique, Edit. Dunod, Paris (1960).
23) T. HIRONE et H. YAMAMOTO, J. Phys. Soc. Japan 16 (1961) 455.
24) D.L. STYRIS et C.T. TOMIZUKA, J. Appl. Phys. 34 (1963) 1001.
25) T.S. LUNDY et J.F. MURDOCK, J. Appl. Phys. 33 (1962) 1671.
26) J.C. FISHER, J. Appl. Phys. 22 (1951) 474.
27) J.I. FEDERER et T.S. LUNDY, Trans. AIME 227 (1963) 592.
28) G.B. GIBBS, D. GRAHAM et D.H. TOMLIN, Phil. Mag. 8 (1963) 1269.
29) G.B. GIBBS, British Report No. RDBN 159 (1963)
30) R.J. BORG, D.Y.F. LAI et O.H. KRIKORIAN, Acta Met. 11 (1963) 867.
31) J.A. HOFMAN, A. PASKIN, K.J. TANER et R.J. WEISS, J. Phys. Chem. Solids, 1 (1956) 54.
32) H.A. GERSCH, M.K. WILKINSON et C.G. SHULL, Phys. Rev. 103 (1956) 525.
33) P. GUIRALDENQ et M. AUCOUTURIER, Communication Privée.
34) A.A. SMIRNOV, J. Tech. Phys. USSR 23 (1953) 56.

DEUXIÈME THÈSE

.....

Propositions données par la Faculté

" Rôle des modes cristallographiques de déformation des métaux de système hexagonal compact sur leur déformabilité. "

Vu et approuvé :
Paris, le 29 MARS 1966
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc. ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE